This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

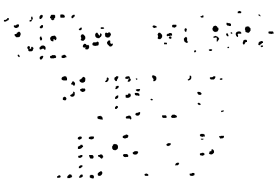
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907007 0



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1848.

ZWEITER BAND.

MIT EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNE ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

VIER UND VIERZIGSTER BAND.

MIT EINER STEINDRUCKTAFEL.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BRÜCKE, CONRAD, FUCHS, GERDING, HERMANN, v. KOBELL, SCHULZE, SCHWEIZER, WOLFF.

LEIPZIG 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

Inhalt des vier und vierzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

		Seite
I.	Ueber das Verhalten des Stickstoffs bei dem Respirationsprocesse. Von R. F. Marchand. Erster Theil	1
II.	Ueber eine neue Methode, das specifische Gewicht einiger Gasarten zu bestimmen, und über die Dichtigkeit des Sauerstoffs, der Kohlensäure, des Kohlenoxydgases und der schwefligen Säure. Von R. F. Marchand	38
III.	Die Zusammensetzung der atmosphär. Luft. Von Regnault	49
IV.	Ueber die Respiration der Thiere. Von V. Regnault und J. Reiset. Zweite Abhandlung	50
V.	Ueber die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergange in den Harn erleiden	60
VI.	Ueber die chemische Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure. Von Piria	71
VII.	Bemerkungen über die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch. Von E. Brücke	88
VIII.	Prüfung der Milch	90
IX.	Ueber die Identität der Pikrinsäure, Chrysolepinsäure und Nitrophenissäure. Von R. F. Marchand	91
X.	Ueber den Chloropal. Vom Prof. Dr. v. Kobell	95
XI.	Ueber den Kreittonit, einen neuen Spinell von Bodenmais, nebst einigen Bemerkungen über die Mineralspecies mit vicarirenden Mischungstheilen. Vom Prof. Dr. v. Kobell .	99
XII.	Ueber die chemische Zusammensetzung des Magnetkieses. Von H. Rose	116
XIII.	Ueber eine neue quantitative Bestimmung des Arseniks, Antimons und Zinns. Von H. Rose	117

Seite

XIV. Ueber die Zersetzung des Spatheisensteins in höher Temperatur. Von E. Glasson 119
XV. Ueber die Krystallisation des Schwefels. Von L. Pasteur 120
XVI. Notizen.
1. Salpetersaurer Amyläther 121
2. Medjidit 122
3. Liebigit . . . . . —
4. Zinkoxydweiss . . . . . —
XVII. Ueber die Beständigkeit der ätherschwefelsauren Salze. Von R. F. Marchand . . . . . —
XVIII. Analyse der Hopfenasche. Von Henry Watts 124
XIX. Zusammensetzung des Bluts 127
XX. Arseniksaures Uranoxyd-Kupferoxyd . . . . . —
Literatur 128

Drittes Heft.

XXI. Ueber ein neues Product der trocknen Destillation des Holzes. Von Dr. Ed. Schweizer 129
XXII. Ueber die Zersetzungsproducte des cuminsauren Ammoniaks in der Wärme. Von Fr. Field 136
XXIII. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol . . 145
XXIV. Ueber einige Oxydationsproducte des Cumols mittelst Salpetersäure 148
XXV. Ueber die Constitution und die Nomenclatur der knallsauren Salze. Von J. Fritzsche 150
XXVI. Ueber das Chlorcyanilid und einige andere Anilide. Von A. Laurent 157
XXVII. Ueber die Kobaltidcyanwasserstoffsäure. Von C. Zwenger 173
XXVIII. Ueber einen eigenthümlichen neuen Stoff in der Oenanthe fistulosa. Von Gerding 175
XXIX. Ueber das Amidulin. Vom Prof. Franz Schulze . . 178
XXX. Ueber die Nitrate des Wismuths und des Kupfers. Von John Hall Gladstone 179
XXXI. Ueber die Reagentien auf Strychnin. Von E. Marchand 185
XXXII. Ueber die Darstellung des Goldoxyds. Von L. Figuier 187
XXXIII. Ueber die in der chemischen Fabrik des Herrn L. Unger in Eilenburg stattgefundene Explosion bei der Bereitung von holzessigsaurem Natron. Von Ascan Conrad . . 190

Viertes Heft.

XXXIV. Untersuchungen russischer Mineralien. 10. Fortsetzung. Von R. Hermann 193
XXXV. Nachtrag zu Epidot und Orthit. Von R. Hermann . . 204

Seite

XXXVI. Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung der zur Tantalgruppe gehörenden Mineralien. Von R. Hermann 207
XXXVII. Ueber das spec. Gewicht der Pelopsäure. Von H. Rose 220
XXXVIII. Ueber das spec. Gewicht der Tantalsäure. Von H. Rose 223
XXXIX. Ueber das spec. Gewicht der Thonerde, der Beryllerde, der Magnesia und des Eisenoxyds. Von H. Rose . . . 226
XL. Ueber die chemische Zusammensetzung der in der Töpferei angewendeten Substanzen. Von R. A. Couper . . 232
XLI. Untersuchung einiger Sorten von chinesischem Kupfer. Von H. Onnen 242
XLII. Notizen.
1. Reinigung des Leuchtgases 244
2. Darstellung des Chloroforms. . . . . —
3. Jod in der Jungermannia albicans . . . . . —
4. Unterscheidung des Lithions von Strontian 245
5. Verunreinigung des Chinoïdins mit Kupfer . . . . —
6. Harnstoff im Humor vitreus . . . . . —
7. Zinkoxydweiss statt Bleiweiss 246
8. Reinheit des Chloroforms . . . . . —
XLIII. Ueber die Löslichkeit der kohlensauren Salze der Erden und Metalloxyde in kohlensaurem Wasser. Von J. L. Lassaigne 247
XLIV. Mittel, in dem schwefelsauren Chinin die Gegenwart des schwefelsauren Cinchonins zu entdecken 249
XLV. Ueber den Kohlensäure-Gehalt des Harns und der Milch. Von R. F. Marchand 250
XLVI. Ueber eine Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser. Von Döpping 255

Fünftes und sechstes Heft.

XLVII. Ueber einige Verbindungen und über das Atomgewicht des Molybdäns. Von L. Svanberg und H. Struve . . . 257
XLVIII. Ueber die Salze des Chromoxyduls. Von A. Moberg . 322
XLIX. Ueber das Königswasser. Von Gay-Lussac 335
L. Ueber das durch das Sonnenspectrum gefärbte photographische Bild. Von E. Becquerel 358
LI. Analysen einiger Steinzeugmassen. Von Salvétat . . 365
LII. Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala. Von J. Fritzsche. (3. Fortsetzung) 370
LIII. Ueber die Zerlegungsweise des Amygdalins durch Säuren. Von F. Wöhler 382

Siebentes und achtes Heft.

Seite

LIV. Vergleichende chemische Untersuchung der in den verschiedenen Theilen des Rosskastanienbaums *(Aesculus Hippocastanum)* enthaltenen mineralischen Stoffe. Von Dr. Emil Wolff 385

LV. Ueber Protein. Von G. J. Mulder 488

LVI. Ueber die Proteïnverbindungen des Pflanzenreiches. Von G. J. Mulder 503

LVII. Ueber das Protein des Fleisches. Von G. J. Mulder . . 505

LVIII. Ueber die Zusammensetzung des Muskelgewebes der Fische. Vom Prof. Dr. von Baumhauer . . . . . , 506

Literatur 512

I.

Ueber das Verhalten des Stickstoffs bei dem Respirationsprocesse.

Von

R. F. Marchand.

Erster Theil.

Vorgetragen in der naturforschenden Gesellschaft zu Halle, im Juni 1845, mit einigen späteren Zusätzen.

Die chemischen Erscheinungen, welche der Respirationsprocess darbietet, bestehen zum Theil in den Veränderungen, welche das Blut, zum Theil in denen, welche die respirirte Luft erleidet. Trotz den unendlichen Bemühungen, welche die Chemiker und Physiologen diesem wichtigen Gegenstande mit grösster Beharrlichkeit gewidmet haben, sind eine Menge von Fragen eben nur angeregt; weit entfernt, gelöst zu sein, haben sie nicht selten nur ihre Wichtigkeit erkennen lassen und den Naturforscher um so mehr aufgefordert, zu ihrer Lösung beizutragen.

Unter diesen unerledigten Fragen ist nicht die unwichtigste, welches das Verhalten des Stickstoffs in dem Respirationsprocesse sei? Wird derselbe vom thierischen Organismus aus der Luft absorbirt und in eine chemische Verbindung übergeführt? Wird derselbe aus dem Organismus ausgeschieden, in welcher Form und auf welchem Wege? Welchen Einfluss hat die Mischung der Nahrungsmittel auf diese Verhältnisse? oder ist der Stickstoff wirklich so völlig indifferent, wie von den meisten Physiologen und Chemikern angenommen wird?

Alle diese Fragen sind bejaht und verneint worden, obwohl unterstützt mit verschiedenen gewichtigen Gründen.

Priestley, Davy, Henderson *), Pfaff, Thomson u. A. nahmen eine beträchtliche Stickstoff-Absorption an; H. Davy glaubte aus seinen Versuchen schliessen zu müssen, die Menge des absorbirten Stickstoffs stehe gegen den absorbirten Sauerstoff im Verhältniss wie 1 : 10, bei der Respiration des Menschen. A. v. Humboldt und Provençal meinten in ihren Versuchen gefunden zu haben, dass die Fische halb so viel Stickstoff aus der im Wasser absorbirten Luft aufnähmen als Sauerstoff **).

Hermann in Moskau fand später, entgegen den Versuchen von Lassaigne und Yvart ***), dass der Stickstoff von den Thieren gasförmig ausgehaucht, oder aus der Luft absorbirt werden könne, je nachdem die Nahrungsmittel einen Ueberschuss oder einen Mangel davon zeigten ****).

Lavoisier und Séguin nahmen eine Unveränderlichkeit des Stickstoffs an, während namentlich Nysten, Despretz †) und Dulong ††) eine Ausscheidung nachwiesen.

Der Werth dieser Untersuchungen ist ein sehr ungleicher; sie sind meistens auf eudiometrische Methoden basirt, deren Ungenauigkeit jetzt allgemein anerkannt ist, und es können vielleicht nur noch die beiden letzteren unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen.

Die Untersuchungen, welche in neuester Zeit über die Respiration angestellt sind, haben sich auch mit diesem Puncte wesentlich beschäftigt.

Die Frage ist von zwei Seiten aufgefasst worden, indem ein Mal die Lungenrespiration allein, ein Mal mit dieser die ganze

---

*) Gilbert's Ann. Bd. XIX, S. 417.

**) Schweigger's Journ. Bd. I, aus den *Mém. de la Société d'Arceuil, Tom. II.*

***) *Journ. de chim. méd. Tom. X, p. 449.*

****) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII, S. 296.

†) *Recherches expérimentales sur les causes de la chaleur animale. Annales de Chim. et de Phys. Tom. XXVI, p. 337.*

††) *Sur la chaleur animale.* Berz. Jahresbericht IV, S. 215. *Annales de Chim. et de Phys. 3. Sér., Tom. I, p. 441.* Diese Abhandlung, bereits 1822 in der *Académie des sciences* gelesen, wurde erst 19 Jahre später, nach Dulong's Tode, gedruckt.

Perspiration mit in Betracht gezogen ist. Die Lungenrespiration ist nur bei dem Menschen genauer untersucht worden *), wogegen die Perspirationserscheinungen fast nur bei den Thieren studirt worden sind, denn Scharling's Versuche über die Respiration (und Perspiration) des Menschen beziehen sich nur auf die Exhalation der Kohlensäure, deren Menge unter den verschiedenen Umständen bestimmt wurde.

Unter den Versuchen über die Lungenrespiration des Menschen sind die vollständigsten, wenigstens in einer gewissen Beziehung, die oftmals besprochenen von Brunner und Valentin **). Aus dieser fleissigen Arbeit ziehen die Verfasser einige Schlüsse, welche nicht allgemein angenommen sind. Es soll hier nicht die häufig behandelte Diffusionsfrage in nähere Erörterung gezogen werden, welche von allen Physiologen, Chemikern und Physikern, die sich darüber geäussert haben, verworfen worden ist, was jedoch Valentin durchaus nicht hindert, sie als völlig erwiesen und begründet anzusehen; es soll hier nur darauf hingewiesen werden, dass man auch in anderer Beziehung Schlüsse aus den Versuchen gezogen, zu denen sie nicht die Basis gewähren. Valentin und Brunner haben die Zusammensetzung der eingeathmeten Luft untersucht, eben so die der ausgeathmeten Luft, und haben über die Zusammensetzung der letzteren die genauesten Angaben gemacht, die wir bisher besassen. Abgesehen vom Wassergehalt der ausgeathmeten Luft, der nicht bestimmt worden und, nicht ganz richtig, dem Sättigungsgrade gleichgesetzt ist, wurde das relative Verhältniss der Hauptbestandtheile der Luft bestimmt; man lernte mit Schärfe nicht allein die Menge der Kohlensäure darin kennen, sondern auch die des Sauerstoffs und folglich auch die des Stickstoffs.

Das unmittelbare Resultat, welches die Versuche geben, lässt sich in wenigen Zahlen ausdrücken, ohne dass es möglich wäre, den allergeringsten Schluss daran zu knüpfen.

---

*) Nysten's Versuche sind leider nach einer zu wenig genauen Methode angestellt, als dass sie wesentlich mitzählen dürften. *Recherches de Physiologie et Chimie pathologique. Par. 1811.*

**) Roser und Wunderlich's Vierteljahresschrift, Bd. II, S. 372. Auch Valentin's Physiologie, Bd. I, S. 526. 8. Aufl.

Die eingeathmete Luft besteht in 100 Vol. durchschnittlich aus:

20,815 Th. Sauerstoff,
79,185 „ Stickstoff;

die ausgeathmete Luft durchschnittlich aus:

4,65 Vol. Kohlensäure,
15,06 „ Sauerstoff,
80,29 „ Stickstoff
100,00.

Valentin wendet hierbei verschiedene Berechnungsmethoden an, indem er ein Mal die Luftmenge, die analysirt ist, als die Einheit (= 100) setzt, natürlich die einzige Methode, welche angewendet werden kann, und indem er das andere Mal die ausgeathmete Stickstoffmenge = 79,185 setzt (gleich der in der eingeathmeten Luft), woraus sich etwas andere Zahlen für Kohlensäure und Sauerstoff ergeben, woraus aber unwiderleglich folgt, *dass der Stickstoff bei der Respiration unverändert bleibt* (!) *).

Alle Schlüsse, welche aus diesem, oben angeführten, einfachen Zahlenresultat gezogen sind, über die Veränderung, welche die eingeathmete Luft erlitten habe, nach welchem Gesetz die Kohlensäure den entschwundenen Sauerstoff ersetzt habe, auf eine wie vollständige Weise die Menge des Stickstoffs dieselbe geblieben sei, alle diese Schlüsse sind jedoch in der That völlig Täuschungen, obwohl sie ohne Zweifel *bona fide* ausgesprochen sind und daher von fast Jedermann auch *bona fide* angenommen worden sind **).

Um nämlich die Veränderung beurtheilen zu können, welche die Luft erlitten hat, während sie ein- und ausgeathmet wurde,

*) Vergleiche übrigens Volkmann's Streifzüge im Gebiete der exacten Physiologie; eine Streitschrift gegen Hrn. Prof. G. Valentin. Leipzig, 1847.

**) Bei früheren Gelegenheiten, und dann in meinem Lehrbuch der physiologischen Chemie, habe ich mich gleichfalls durch die Resultate täuschen lassen und auf die Folgerungen ein grösseres Gewicht gelegt, bei einer scharfen Prüfung hätte geschehen dürfen. Vierordt sind auf dieselbe Weise im Irrthum begriffen gewesen, indem sie in's Schlüsse zu den ihrigen machten und Erscheinungen mittheilten, welche durchaus keinen Zusammenhang mit den den Versuchen hatten.

hätte zunächst *die Menge der ein- und ausgeathmeten Luft genau bestimmt werden müssen.* Aus dem relativen Verhältniss der Bestandtheile ist sonst durchaus nichts zu erfahren.

Um die Auseinandersetzung möglichst kurz zu machen und jeder Einwendung dagegen möglichst zu begegnen, wird am besten ein sehr einfaches Beispiel dienen:

Es habe Jemand Gold- und Silberstücke und wolle *letztere* gegen Kupferstücke *zum Theil* umtauschen. Er giebt einem Zweiten zu diesem Ende 20 Goldstücke und 10 Silberstücke.

Von den Kupferstücken gelten sechs so viel wie ein Silberstück. Der Zweite stattet Jenem 10 Goldstücke, 4 Silberstücke und 6 Kupferstücke zurück, und dieser ist im guten Glauben, einen ehrlichen Handel gemacht zu haben. Sechs Kupferstücke sind so viel werth wie ein Silberstück, er ist also im Besitz von 5 Silberstücken, oder dem Aequivalent; er besass früher noch ein Mal so viel Goldstücke als Silberstücke; noch jetzt hat er auf 5 Silberstücke, oder deren Aequivalent, 10 Goldstücke, und somit hat sich in seinem Vermögen nichts geändert.

Der Stickstoff repräsentirt in obiger Rechnung die Goldstücke, der Sauerstoff die Silberstücke und die Kohlensäure die Kupferstücke. Die verschwundenen Goldstücke kann der arme Betrogene eben so wenig zählen, wie wir den verschwundenen Stickstoff, denn er hat leider vorher vergessen ihre Anzahl zu zählen (oder sein Volumen zu messen), er hat sich unglücklicher Weise nur damit begnügt zu merken, auf wie viel Silberstücke immer ein Goldstück komme. — Ich glaube nicht, dass die Anwendung auf vorliegenden Fall näher erörtert zu werden braucht. Ich kann nur wiederholen, dass alle Schlüsse, welche gezogen sind, ihrer Hauptbasis ermangeln*).

Aus den Brunner-Valentin'schen Versuchen folgt nichts für die Unveränderlichkeit des Stickstoffs bei der Lungenrespiration, aber auch nichts gegen dieselbe.

Anders verhält es sich mit der Stickstoffausscheidung durch die Perspiration. Diese Untersuchung, vorzugsweise durch Boussingault angeregt und ausgeführt, hat zu einem allgemein wich-

*) Dass damit auch die Basis für den Beweis des Diffusionsgesetzes gänzlich zusammenstürzt und diess somit keiner weiteren Widerlegung bedarf.

tigen Resultat geführt: Boussingault stellte seine Versuche zunächst aus dem ökonomischen Gesichtspuncte an. Man nahm gewöhnlich an, dass die ganze Menge des Stickstoffs im Futter bei nicht zu mästenden und ausgewachsenen Thieren in die Excremente übergehe und auf diese Weise dem Boden und der Vegetation zurückgegeben werde.

Bei den vergleichenden Analysen über die Zusammensetzung des Futters der Pferde und der Kuh und denen ihrer Secretionen fand Boussingault, dass ein Theil des durch die Nahrung aufgenommenen Stickstoffs nicht in den Secreten wieder gefunden werde. Es geht derselbe dem Boden, wenigstens unmittelbar, verloren*). Mit grösserer Sicherheit und Genauigkeit liess sich dieselbe Frage bei einem kleinern Thiere, einer Turteltaube, lösen; das Resultat war dasselbe**).

Hierbei konnte natürlich nicht entschieden werden, in welcher Form und Verbindung der Stickstoff ausgeschieden würde, ob als Gas, oder als Ammoniak, oder in einer andern, flüchtigen, stickstoffhaltigen Verbindung; eben so wenig, ob die Ausscheidung durch die Lungen, den Darmcanal oder durch das Hautsystem erfolge. Bereits früher habe ich auf die Unwahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht, dass freier Stickstoff durch die Lungen ausgeschieden werde***), d. h. dass aus diesen eine grössere Menge von Stickstoff austrete, als eintrete; auch glaubte ich keine bemerkbare Stickstoffausscheidung durch die Haut annehmen zu dürfen. Milne Edwards****) hat angenommen, das Blut enthalte gasförmigen Stickstoff und habe das Vermögen, denselben einzusaugen und auszuhauchen; und je nachdem das Eine oder das Andere im Uebermaasse einträfe, so müsste eine Absorption oder eine Exhalation stattfinden. Berzelius bemerkt hierzu, es sei ungereimt anzunehmen, dass das Blut auf derselben Stelle Stickgas aufnehme und abdunste; geschieht die Absorption und die Exhalation jedoch auf verschiedenen Stellen,

*) *Annales de Chim. et de Phys. Tom. LXXI, p. 113.*

**) Dies. Journ. Bd. XXXIII, S. 173. Bd. XXXV, S. 402.

***) Ebend. Bd. XXXIII, S. 135.

****) *Note sur l'exhalation et l'absorption de l'azote dans la respiration.* *Ann. de Chim. et de Phys. Tom. XXII, p. 35.* Darüber auch Berzelius Jahresbericht IV, S. 217.

so fragt man billig, welche Stelle ist absorbirend und welche exhalirend? Was könnte die Ursache dieser Verschiedenheit sein, und wie könnte diese bewiesen werden?

Wenn gleich in der That durch die Edwards'sche Vorstellung nichts gefördert wird, so ist sie doch durchaus richtig. Dass im Blute Stickstoff enthalten sei, ist keine Frage mehr; seine Gegenwart folgte bereits aus den Versuchen von Allen und Pepys, welche fanden, dass Meerschweinchen in einer Luft aus 1 Th. Sauerstoff und 4 Th. Wasserstoff ihr Mehrfaches an Volumen Stickgas aushauchten, es folgte aus ähnlichen Versuchen mit Fröschen und endlich aus directen Untersuchungen über die im Blute enthaltenen Gase*). Wenn man durch Blut, welches dieses Gas nicht enthielte, Luft hindurch leitete, so würde natürlich Stickstoff aufgenommen werden; würde eine andere Gasart, z. B. Wasserstoff, darauf hindurch geleitet, so würde der Stickstoff ausgetrieben und durch Wasserstoff ersetzt werden; würde Stickstoff hindurch geleitet, so würde das eintretende Gas das darin aufgelöste austreiben, um selbst gelöst und darauf ausgetrieben zu werden. Es würde eine reine Verdrängungserscheinung sein.

Wenn gleich bei der Respiration die eingeathmete Luft nicht gerade durch das Blut hindurch geleitet und damit geschüttelt wird, so wird die mechanische Reaction doch eine sehr ähnliche sein, ob sie sich gleich nicht nachweisen lässt, aber auch nicht nachgewiesen zu werden braucht.

In Versuchen, welche ich an Thieren und Menschen angestellt habe, ähnlich den von Boussingault ausgeführten, und die ich im zweiten Theile dieser Abhandlung mittheilen werde, fand ich, dass die Stickstoffmenge in den Secretionen immer kleiner sei als die in den Nahrungsmitteln, welche von den Individuen genossen würden. Die Form, in welcher dieser Stickstoffgehalt entweicht, ist, wie ich früher bereits angedeutet, meiner Meinung nach eine doppelte: Ammoniak und Stickstoffgas. Jenes wird durch die Lunge, die Haut und den Darmcanal, dieses durch den Darmcanal vorzugsweise ausgeschieden**).

---

*) Magnus, über die im Blute enthaltenen Gase. Poggend. Annalen, Bd. XL, S. 583.

**) Dies. Journ. Bd. XXXIII, S. 136.

Gegen diese meine Annahme hat sich besonders Vierordt in seiner trefflichen Monographie über die Respiration ausgesprochen*), indem er sich dahin äussert, die Stickstoffausscheidung durch die Lungen bleibe eine unläugbare *Thatsache*. Eine *Thatsache* ist sie für uns bis zu diesem Augenblick nicht; nur eine, durch keine einzige bekannte Thatsache unterstützte Annahme. Die aus den Boussingault'schen Versuchen entlehnten Beweise können begreiflicher Weise eben so wenig hierfür von Gewicht sein wie die Despretz'schen, Dulong'schen und endlich Valentin'schen Erfahrungen. Despretz und Dulong haben, eben so wie neuerlichst von Erlach, die Perspiration und nicht die Respiration untersucht, eben so, wie ich es bei der Untersuchung über die Frösche gethan.

Vierordt unterstützt seine Meinung mit einigen theoretischen Betrachtungen**). Aus den Organen, sagt er, werde eine gewisse Menge Stickstoff frei, welche in das Blut übergehe, und fügt hinzu: „Der Umstand, dass das Blut, mit Stickstoff geschüttelt, wirklich von demselben eine gewisse Menge absorbirt, weist schon darauf hin, dass das Stickgas bei der Respiration eine Rolle spielt, was durch das experimentell nachgewiesene Factum, dass Stickgas im Blute wirklich absorbirt ist, noch mehr bekräftigt wird. Dieses sind Thatsachen, welche die Behauptung von Marchand nicht als zulässig erscheinen lassen, dass das Stickgas in Form von Ammoniak ausgeschieden werde. So gering auch im Verhältniss zu dem Sauerstoffgase und der Kohlensäure die Veränderung des Stickstoffgehalts der Exspirationsluft ist (*ein Verhältniss, welches ganz unbekannt ist.* Md.), so müssten doch, wenn das durch die Respiration ausgeschiedene Stickgas ausschliesslich in Form von Ammoniak austreten würde, viel grössere Quantitäten des letzteren dargestellt werden können, als es Marchand, der nur Minima davon erhielt, gelungen ist. Möglicher Weise sind auch organische Beimischungen Ursache des Ammoniakgehalts der exspirirten Luft."

Hiergegen muss ich zuvörderst bemerken, dass ich nirgend gesagt habe, ich hätte nur Minima von Ammoniak in der Respiration erhalten; die Stelle, auf welche sich jene Bemerkung be-

*) Wagner's Handwörterbuch der Physiologie, Bd. II, S. 854.

**) A. a. O. S. 908 Anm.

zieht, lautet vielmehr*): *„ich habe mich überzeugt, dass nicht allein durch die Haut eine bemerkbare Quantität Ammoniak abgesondert wird, sondern dass dieses auch durch die Lungenrespiration ausgehaucht wird.“*

Wie gross die Menge sei, habe ich nicht angegeben; die nähern quantitativen Bestimmungen werde ich im zweiten Theile der Abhandlung mittheilen, hier jedoch erwähnen, dass ausser Pettenkofer auch L. Thompson diese Substanz im Athem gefunden habe, und Letzterer die Menge des in London jährlich ausgehauchten doppelt-kohlensauren Ammoniaks auf 150 Tonnen anschlägt.

Was Vierordt damit meint, dass möglicher Weise auch organische Beimischungen des Athems die Ursache des Ammoniakgehalts sein könnten, kann ich nicht recht begreifen; er ist doch nicht der Meinung, dass ich den Stickstoffgehalt des Speichels für ausgeathmetes Ammoniak genommen hätte!

Ferner sagt Vierordt: „Aus den Organen wird eine gewisse Menge Stickstoff frei, welche in das Blut übergeht.“ Wir kennen keinen einzigen Process im lebenden thierischen Organismus, welcher uns berechtigte, diesen Schluss zu machen. Es ist ohne Zweifel die Fäulniss im Darmcanal allein, welche den Stickstoff hier neben dem Ammoniak auftreten lässt, wenn nicht ein grosser Theil jener Gasart auch aus verschluckter atmosphärischer Luft herrührt, welche mit dem Speichel, dem Getränk und den Speisen mit hinabgeführt wird.

Dass bei der Metamorphose der Organe Stickstoff frei werden sollte, wird Niemand annehmen, der die kräftigen Reactionen kennt, die nöthig sind, um diesen Körper aus seinen organischen Verbindungen zu isoliren; Reactionen, für welche wir keine Analogien im lebenden Körper finden.

Was endlich die Eigenschaft des Bluts betrifft, Stickstoff absorbiren zu können und wirklich zu enthalten, so ist sie nicht im mindesten als eine Stütze anzuführen für die Meinung, dass der Stickstoff in der Respiration eine Rolle spiele. Hat das Blut einmal, wie eine *jede* Flüssigkeit, die Eigenschaft, *jede* Gasart zu absorbiren, so muss es auch, da es in den Lungen mit ihm in Berührung tritt, Stickstoff aufnehmen, trotz ihrer voll-

*) Dies. Journ. Bd. XXXIII, S. 135.

ständigen chemischen Indifferenz zu einander. Dass es nun im Blute gefunden wird, kann durchaus nicht als ein Beweis für irgend eine Reaction gelten; vielmehr würde diess der Fall sein, wenn es *nicht* darin gefunden würde; dann würde man mit Recht sagen dürfen, der *absorbirte* Stickstoff würde *assimilirt;* so kann man nun die durchaus von selbst sich verstehende Thatsache bestätigen, dass das nothwendig absorbirte Stickgas sich auch wirklich im Blute findet. Setzt man ein Thier in ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, so wird es Stickgas aushauchen, sein Blut wird Wasserstoff enthalten, ohne dass dieses die geringste Rolle bei seiner Respiration spielt.

Leitet man durch in Wasser suspendirtes kohlensaures Eisenoxydul atmosphärische Luft, so wird Sauerstoff absorbirt werden, Kohlensäure entweichen, und die Flüssigkeit wird eine gewisse Menge Stickgas gelöst enthalten. Mit demselben Rechte wird man dem Stickgas hier eine Rolle zuertheilen wie in dem Blute.

Ausser der atmosphärischen Luft giebt es für den Stickstoffgehalt des Bluts noch eine Quelle; es ist diess der Darmcanal. Chevreul und Magendie haben im Darme Hingerichteter diese Gasart gefunden; ich fand in zwei Fällen die bei den Menschen aus dem Darmcanal entweichenden Gase bestehend aus*):

Kohlensäure	44,5	36,5	Vol.
Wasserstoff	25,0	12,5	„
Kohlenwasserstoff	15,5	22,0	„
Stickstoff	14,0	29,0	„
Schwefelwasserstoff	1,0	—	„

Diese im Darmcanal enthaltenen Gase entweichen nicht immer *per anum.* Zuweilen finden ungeheure meteoristische Auftreibungen statt, der sogenannte *Spasmus flatulentus,* welche die Gedärme ganz furchtbar anfüllen, namentlich nach penetrirenden Bauchwunden, beim Kaiserschnitt; es ist räthselhaft, woher diese Gasentwickelungen rühren.

Macht man Einstiche in dem Darmcanal, so entweicht das gespannte Gas aus demselben nicht; der Darm schliesst sich hinter der Nadel wieder vollständig; man müsste, um der Luft einen Ausweg zu verschaffen, längere und tödtliche Einschnitte machen. Die Zusammensetzung dieser Gase ist wie ihr Ur-

*) Lehrbuch der physiol. Chemie, S. 433.

sprung unbekannt. Zuweilen sind sie die Ursache, fast immer ein Zeichen des nahen Todes; die Gedärme stürzen hervor und lassen sich auf keine Weise reponiren; zuweilen werden sie resorbirt. Man kann kaum anders als annehmen, dass sie in das Blut übergehen und durch dieses dem Exspirationsapparat zugeführt werden. —

Ich habe in diesem ersten Theile meiner Abhandlung die Frage untersucht:

Aendert das Thier den Stickstoffgehalt einer normal zusammengesetzten abgeschlossenen Atmosphäre, in der es sich befindet?

Die Entscheidung dieser Frage war für mich von besonderem Interesse, da es von ihr allein abhing, ob das von mir angewendete Verfahren bei der Untersuchung über die Respiration der Thiere ein zweckmässiges oder unzweckmässiges sei.

Ich habe mich nicht darauf beschränkt, die Kohlensäure-Mengen zu bestimmen, welche die Thiere in bestimmten Zeiten und unter verschiedenen Verhältnissen exhaliren; ich habe zugleich gesucht, die Sauerstoffmenge aufzufinden, wenigstens annähernd, welche hierbei von den Thieren aufgenommen wird und welche nach Abzug der zu der Kohlensäurebildung verwendeten Quantität zur Oxydation anderer Stoffe, vielleicht wenigstens zum Theil zur Wasserbildung, benutzt wird.

Die Idee, von welcher ich bei meinen Versuchen ausging, war die Nachahmung der organischen Analyse. Ich bestimmte das Gewicht des dem Versuche unterworfenen Thieres, des Apparats, in welchem das Thier sich befand, und das der Condensationsapparate.

Alle Zahlen, bis auf das Gewicht des Thieres, bleiben constant; sie kommen also so gut wie nicht in Rechnung. Wenn das Thier mit allen Apparaten zu Anfang des Versuchs 1000 Grm. wog, nach Beendigung des Versuchs indessen 1001 Grm., so ist während des Versuchs 1 Grm. aus der Luft aufgenommen worden. Diese besteht, da sie gereinigt hinzugeleitet wird, aus Sauerstoff und Stickstoff; dass dieser *nicht* aufgenommen wird, brauchte kaum erwiesen zu werden; die Aufnahme besteht nur aus Sauerstoff; die Sauerstoffaufnahme beträgt im angenommenen Falle 1 Grm., wenn keine Ausscheidung stattfindet von Stoffen, die im Condensationsapparate nicht zurückgehalten wer-

den. Die ausgeschiedenen Stoffe *können* bestehen aus Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Kohlenwasserstoff, Stickstoff, Wasserstoff und organischen flüchtigen Verbindungen.

Die Condensatoren, mit Schwefelsäure und Kali gefüllt, absorbiren davon sämmtliche bis auf den Stickstoff und Wasserstoff*); die Menge dieser Substanzen müsste einigermaassen beträchtlich sein, um einen Einfluss auf das Resultat zu haben. Bleibt das Verhältniss ein so geringes, wie man alle Ursache hatte, von vorn herein anzunehmen, so ist diess für unsere frühere Untersuchung ganz ohne Einfluss. Betrüge, was, wie wir sehen werden, jedenfalls ein nahe richtiges Verhältniss ist, der ausgehauchte gasförmige Stickstoff $\frac{1}{2}$ p. C. vom aufgenommenen Sauerstoff, so würde z. B. im Versuch Nro. 1**) statt 0,987 Grm. aufgenommener Sauerstoff in der That 0,992 Grm. aufgenommen worden sein; dann würden, da 0,759 Grm. in der ausgeathmeten Kohlensäure enthalten sind, zu der sogenannten Wasserbildung statt 0,228 Grm. Sauerstoff 0,233 Grm. verwendet sein, und das Verhältniss des Sauerstoffs im erzeugten Wasser zu dem in der erzeugten Kohlensäure würde betragen 100 : 327 statt : 332; eine Differenz, welche nicht in das Gewicht fallen kann. Wenn es nöthig wäre, Beweise gegen die bei der Respiration angeblich stattfindende reine Diffusionserscheinung zu sammeln, so würden meine Versuche sich vollkommen dazu eignen; und wenn dieselben auch nicht in der Absicht angestellt waren, diese in sich schon unbegründete Hypothese zu widerlegen, so würde diess wohl kein Grund sein, sie deshalb zu verwerfen***).

---

*) Lässt man die Respirationsluft über Schwefelsäure und Kali streichen und leitet sie sodann über glühendes Kupferoxyd, so erhält man keine Kohlensäure und kein Wasser. Es befindet sich also in der durch die Lungen ausgeathmeten Luft kein Wasserstoff.

**) Dies. Journ. Bd. XXXIII, S. 168.

***) Meine Versuche über die Respiration der Frösche haben eine ziemlich ausführliche Beurtheilung durch Hrn. Valentin erfahren. (Jahresbericht über die Fortschritte der gesammten Medicin etc. von Carstall und Eisenmann, 1845. Biologie, Bd. I, S. 218 ff.)

Dass Hr. Valentin alle Einwendungen gegen sein Diffusionsgesetz nicht will gelten lassen, mag ich ihm nicht verargen, denn mit der Grundlosigkeit desselben fällt das Hauptergebniss einer mühsamen und

Ein Versuch, den ich mit dem Igel anstellte, belehrte mich, dass meine frühere Annahme, das Verhalten des Stickstoffs

---

sorgfältigen Untersuchung fort, welche dennoch, da sie unter Leitung eines so tüchtigen Chemikers, wie Brunner, ausgeführt ist, immer einen besondern Werth behalten wird. Es wird sich eine andere Gelegenheit finden, über das Diffusionsgesetz ausführlicher zu sprechen, daher ich es hier völlig bei Seite lassen und nur die Einwendungen betrachten will, die Hr. Valentin gegen meine Methode und meine Versuche gemacht hat.

Zuerst muss ich bemerken, dass Hr. Valentin der Meinung zu sein scheint, dass eine jede Vorsichtsmaassregel, welche bei Versuchen nicht ausführlich beschrieben ist, auch nicht angewendet worden sei. Ich halte es nicht für nützlich, bei der Erzählung von Versuchen genau mitzutheilen, auf welche Schale der Wage man die Gewichte gelegt habe, wie man sich gegen den Zugwind geschützt habe und dergleichen Trivialitäten mehr, welche einer Person, der eine chemische Beschäftigung etwas Fremdes ist, als so etwas Besonderes erscheinen müssen, dass sie seitenlange Relationen darüber machen. Dass ich zu vermeiden gesucht und gewusst habe, dass ein verschieden starker Feuchtigkeits-Niederschlag auf den Glasapparaten bei verschiedenen Wägungen deren Gewicht wesentlich verändere, wird ein Jeder, der in chemischen und physikalischen Untersuchungen geübt ist und sie zu beurtheilen versteht, von selbst annehmen, ohne dass ich es ausdrücklich versicherte.

Hr. Valentin zieht die Genauigkeit der Bestimmung des Sauerstoffs, welcher bei der Respiration aufgenommen ist, in Zweifel, weil er durch drei verschiedene (doppelte) Gewichtsbestimmungen gefunden wird. Der Sauerstoff wird freilich hierbei nicht direct bestimmt, und es ist diess offenbar die schwächste Seite des ganzen Versuchs. Jedoch weiss ein jeder Chemiker, dass z. B. bei den organischen Analysen der Sauerstoff niemals anders bestimmt wird, und dass man mit dieser Bestimmungsweise sehr genaue Resultate erhält. Die sechs Wägungen liessen sich, wenn man sich daraus Vortheil verspräche, in zwei zusammenziehen, obwohl es nicht eben wahrscheinlich ist, dass durch sechs Wägungen auch die Wägungsfehler sechsfach vergrössert werden; im Gegentheil, sie werden sich zum Theil compensiren. — Dass Hr. Valentin darauf aufmerksam macht, dass ein Litre Luft, welches einen Grad wärmer geworden, um 3,6 Cb. C. ausgedehnt und demnächst leichter geworden sei, würde vielleicht Anwendung finden können, wenn man die Wägung so ungeschickt anstellt, dass man während derselben den Cylinder mit dem Thiere durch beide Hähne verschlösse. Jemand, der die Elemente der Experimentalphysik kennt, wird solche Schnitzer nicht begehen, sie auch Niemandem zutrauen. Dass die correspondirenden Wägungen bei möglichst gleicher Temperatur ausgeführt

übe keinen wesentlichen Einfluss auf das von mir angewendete Verfahren, eine wohl begründete gewesen sei. Zugleich lieferte

---

werden, und wenn diess nicht möglich ist, durch die Rechnung vergleichbar gemacht werden, bedarf für den geübten Experimentator keiner weiteren Erwähnung.

Alle diese Einwendungen, die man hier angedeutet sieht, macht in der That Hr. Valentin, fügt aber doch hinzu, dass sie unwesentlich seien, wenigstens im Vergleich mit einem anderen Umstande. Die Luft *musste* wasser- und kohlensäurefrei dem Thiere zugeführt werden; es war also kein gesundes Respirationsmedium; doch haben Hrn. Valentin's Versuche an *Säugethieren* gelehrt, dass die hieraus entstehenden Schwankungen nicht den Hauptübelstand ausmachen. Hierzu muss ich bemerken, dass bei *Fröschen* der Zutritt der feuchten Luft von dem gewöhnlichen hygrometrischen Zustande keinen wesentlichen Einfluss hat gegen den Zutritt getrockneter Luft, indem diese Thiere meist so viel Urin absondern, dass sie sich immer in einer sehr feuchten Luft befinden. Thun sie diess nicht, so zeigen Lehmann's Versuche hinreichend deutlich, dass hier trockene und feuchte Luft von wesentlichem Einfluss sind. (Abhandl. d. Leipz. Gesellsch. d. Wissensch. Bd. I, S. 469.)

Bei Säugethieren, welche sich in einer ganz trockenen Luft befinden und denen ein so starker Luftstrom zugeführt wird, als zu der ungehinderten Respiration nöthig ist, wodurch ihre wässrigen Ausdünstungen vollkommen fortgeführt werden, ist hingegen die Einwirkung der trocknen Luft von grossem Einfluss. Hat Hr. Valentin diess nicht bemerkt, so hat er ohne Zweifel einen so unvollkommenen Luftstrom hindurch geleitet, dass das Respirationsgefäss mit Feuchtigkeit bedeckt gewesen. Daraus erklärt sich denn auch der Haupteinwand des Hrn. Valentin endlich, der gegen mein Verfahren gerichtet ist. Ich habe das nicht vermieden, was „Physiker und Techniker den schädlichen Raum nennen," oder, ich habe einen zu schwachen und nicht hinreichend vertheilten Luftstrom angewendet; der Luftstrom wählt immer den kürzesten Weg, ein schneller Luftstrom hilft daher nur halb, u. dergl. m.

Wer die Eigenschaften der Gase kennt, sich mit einander zu mischen, wird nicht auf diese Vorstellung kommen, wenn man weiss, dass ein Luftstrom von einiger Stärke den Apparat durchstreicht. Ehe ich mich jedoch bei den Respirationsversuchen der Frösche mit dem von mir angewendeten Verfahren begnügte, untersuchte ich die Luft, welche bei Beendigung eines Versuches im Apparat geblieben war; diese hatte so nahe die Zusammensetzung der normalen Luft, dass ich meine besonders verfolgte und hervorgehobene Absicht, das Thier stets mit normaler Luft zu unterhalten, vollständig erreicht hatte; worauf ich um so mehr achten musste, da ich in den früheren Versuchen gerade diesen Mangel besonders urgirt hatte. Bei Säugethieren und Vögeln wurde die Luftzuleitung und der Wechsel der Luft dadurch vollständig

er mir den Beweis, wie sehr verschiedene Respirationsphänomene bei einem und demselben Thiere, oder einer und derselben Art

---

hergestellt, dass dieselbe durch vier Röhren, die auf den Boden des Apparats reichten, eingeleitet und durch eine Röhre aus dem Deckel des Apparats abgeleitet wurde. Hier war von Respirationsbeschwerden niemals das Geringste zu bemerken, die Athemzüge steigerten sich nicht, die Bauchrespiration trat nicht hervor, die Temperatur der Thiere blieb dieselbe; eben so wie dieser normale Zustand bei allen meinen Versuchen über die Respiration der Frösche beobachtet wurde. Dass das abnorme Athmen den Tod meiner Frösche beschleunigt haben sollte, kann ich um so weniger mit Valentin annehmen, als andere Exemplare, die gar nicht zu diesen Versuchen gedient hatten, in ähnlichen Zeiträumen zu Grunde gingen.

Hr. Valentin suchte dem schädlichen Raume, anstatt durch vermehrten Luftzutritt, dadurch abzuhelfen, dass er den vom Thiere freigelassenen Raum mit *Baumwolle* so voll stopfte, dass das Thier „kaum Platz hatte, sich ohne Unbequemlichkeit umzudrehen." Ob ein Thier, der Art in Baumwolle eingepackt, sich in einer so natürlichen Situation befindet wie nur möglich, könnte man bezweifeln; wie es mit der Condensation der Wasserdämpfe und der Kohlensäure durch die Baumwolle steht, hat Hr. Valentin nicht angegeben, ich fürchte, auch nicht untersucht, sonst würde er gewiss ein anderes Ausfüllungsmaterial, oder noch besser ein passenderes Auskunftsmittel gewählt haben. — Die Befürchtungen des Hrn. Valentin, dass der austretende Luftstrom Wassertropfen im Hahne und den Kautschukröhren absetze und diese beim Auseinandernehmen des Apparats verloren gehen möchten, sind in der That unbegründet. Ich kann Hrn. Valentin die Versicherung geben, dass ein nicht mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom in einer nicht kälteren Glasröhre kein Wasser absetzt. Endlich muss ich bedauern, dass Hr. Valentin nicht Gelegenheit gehabt hat, Wagen zu sehen, welche bei den Belastungen, die meine Versuche erfordern, noch empfindlich genug sind, um benutzt werden zu können. Die *besten* Wagen, sagt Hr. Valentin, geben bei solcher Last kaum *Centigramme*, geschweige denn Milligramme irgend genau an. Ich muss gestehen, dass Hr. Valentin sehr unvollkommene Vorstellungen von der Vollendung hat, die man den physikalischen Apparaten ertheilen kann, was mich um so mehr befremdet, als er gewohnt ist, Temperaturen auf hundertel, tausendtel, ja zehntausendtel Grade anzugeben (Physiologie, Bd. I, S. 531), Radien von Arterien-Lumen auf Milliontel von Centimetern zu bestimmen, und der Genauigkeit wegen nur mit siebenstelligen Logarithmen rechnet. Eine Zahlenangabe, die man macht, muss zugleich einen Maassstab für die erreichte Genauigkeit enthalten. Wenn man mit einem schlechten Zollstock einen Fuss englisches Maass gemessen, so

unter den verschiedenen Umständen vorkommen können. Vermittelst des manometrischen Apparates suchte ich bei dem Igel

---

ist es eine Unwahrheit, wenn man die gefundene Länge zu 11,65368 Pariser Zoll angiebt.

Doch ich bin weit entfernt, über die Methoden des Hrn. Valentin hier ein Urtheil fällen zu wollen, obwohl ich, um Missdeutungen vorzubeugen, noch einige Worte über Hrn. Valentin's chemische *Versuche* hinzufügen muss, aus denen man erkennen wird, in wieweit derselbe berechtigt sein dürfte, ein entscheidendes Urtheil über chemische *Untersuchungen* auszusprechen.

Hr. Valentin, welcher sich mit gleicher Leichtigkeit in der experimentalen Physiologie, der feinsten Anatomie, der höheren Analysis, in der angewandten Physik, in der theoretischen wie in der analytischen Chemie bewegt, ist leider nicht immer, wenigstens in den letzten beiden Fächern, so glücklich, als es ihm vielleicht erscheinen mag. Man könnte es fast ein starkes physikalisches Versehen nennen, anzunehmen, dass eine mit Wasserdampf vollkommen gesättigte, ausgeathmete Luft sich *noch etwas mehr sättige*, wenn Wasser getrunken sei! und diess geschieht noch dazu „natürlicher Weise" (Physiologie, Bd. I, S. 536). Es verräth eben so nicht ganz vollkommene Bekanntschaft mit der Theorie der chemischen Aequivalente, wenn für Frémy's Cerebrinsäure die Formel aufgestellt wird: $C_{178}\,H_{340}\,N_5\,O_{38,363636....}\,P_1$; oder für das Augenpigment: $C_{48}\,H_{58,9}\,N_{9,6}\,O_{13,7}$; oder für die Harnsäure: $C_{48}\,H_{38}\,N_{39}\,O_{27}$; man sollte fast meinen, Hr. Valentin glaube, es sei nur nöthig, eine Formel zu finden, welche absolut mit dem Resultat der Analyse stimme. Diese Vorstellung wird nicht wenig bestärkt durch die ziemlich zahlreichen Formeln, nach denen der Faserstoff aus den verschiedenen Regionen des thierischen Organismus zusammengesetzt sein soll. Ist die Verbrennung ein Mal nicht ganz vollständig, die Verbindung nicht vollständig ausgewaschen, unvollkommen getrocknet gewesen, sogleich eine andere chemische Formel, ein anderes Aequivalent (Müller's Archiv, 1841, 542)! Die Formel bedeutet noch etwas mehr als den Ausdruck der procentischen Zusammensetzung. Diess scheint Hrn. Valentin nicht bekannt zu sein. Man kann wirklich nicht läugnen, dass es fast den Eindruck macht, als habe Hr. Valentin gar keinen Begriff von dem, was die Chemiker eine chemische Formel nennen, was sie damit ausdrücken wollen und wie sie dazu gelangen. Dieser Eindruck wird nicht wenig erhöht, wenn man z. B. liest (Wagner's Handwörterbuch, I. Ernährung 401): „Kommen zur Perspirationsformel des Pferdes $= C_{18}\,H_{22}\,O_{10}\,N_{0,15}$ noch 37 At. Sauerstoff, so haben wir $C_{18}\,O_{36} + H_{22}\,O_{11} + N_{0,15}$. Treten zu der Perspirationsformel der Kuh $= C_{15}\,H_{20}\,O_{10}\,N_{0,15}$ 30 At. Sauerstoff hinzu, so haben wir $C_{15}\,O_{30} + H_{20}\,O_{11} + N_{0,15}$. Merkwürdig ist es, wie nahe beide obigen Perspirationsformeln der Formel der Milchsäure stehen etc."

zu bestimmen, ob das Thier neben der Kohlensäure auch Wasser bilde, und brachte es in den abgesperrten Raum. Es blieb in diesem 1½ Stunden, ohne dass Luft zugeleitet worden wäre.

Das Quecksilber im Druckmesser stieg sehr beträchtlich, so dass eine bedeutende Luftverminderung eingetreten sein musste. Zwei Stunden lang wurde jetzt ein starker Luftstrom hindurch geleitet; das Thier hatte im Ganzen 1,921 Grm. Kohlensäure entwickelt.

Ein anderes Thier (Igel), 751 Grm. an Gewicht, wurde in den Apparat gebracht und von 10—1 Uhr Mittags im abgesperrten Raume gelassen. Das Quecksilber im Manometer sank um eine geringe Grösse, indem die Luft durch die Wärme des Thieres ausgedehnt wurde, und blieb so constant stehen. Die Athemnoth steigerte sich zu Ende dieser Zeit in ziemlich hohem Maasse;

— Leider enthält dieselbe Abhandlung (S. 407) eine sehr überraschende Probe von Hrn. Valentin's analytischen Untersuchungen: Es bemühte sich derselbe, die Zusammensetzung des Rückstandes von einem gewissen Trinkwasser zu bestimmen. Der geglühte Rückstand wurde so lange mit concentrirter Salpetersäure behandelt, bis er nichts mehr an Gewicht verlor; die Flüssigkeit, eingedampft zur Trockne, wieder mit Salpetersäure durchfeuchtet und mit Wasser behandelt; das Unlösliche als Kieselsäure berechnet; die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. (Es ist zu bewundern, wie die Flüssigkeit bei solcher Behandlung noch eine Spur von Chlor zeigen konnte.) Da hierbei, *wie schon die röthliche Farbe des vor dem Lichte geschützten Präcipitats anzeigte, auch Eisenoxyd mit niederfiel,* so wurde der Niederschlag gewogen und von Neuem mit concentrirter Salpetersäure ausgezogen. Diese Lösung bildete mit Cyaneisenkalium eine *starke Fällung von Berlinerblau.* Natürlich wurde das ungelöst gebliebene Chlorsilber gewogen, und die Differenz gab das *Eisenoxyd.* Hätte Hr. Valentin doch die Behandlung des röthlichen Chlorsilbers noch etwas länger fortgesetzt, er würde bald Alles in sein Eisenoxyd verwandelt haben! Auf diese Weise wird die Analyse weiter geführt, eine ähnliche mit Heu-, Hafer- und Excrementen-Asche angestellt, und nun werden auf solche Analysen Schlüsse und Consequenzen aufgebaut!

Man glaube nicht, dass diese Beispiele mit Mühe aufgesucht sind, man findet sie überall in den Schriften des Hrn. Valentin, wo er seine chemischen Untersuchungen mittheilt. —

Ich habe es für meine Pflicht gehalten, eine Pflicht gegen mich und andere Chemiker, deren Untersuchungen Hr. Valentin seinem scharfen Urtheil unterwirft, nachzuweisen, wie sehr Hr. Valentin zu diesem Urtheil berufen ist.

von 1—3 Uhr ward nun Luft in raschem Strome durch den Apparat geleitet.

Gewichtsverlust des Apparates	1,880	Grm.
ausgeathmete Kohlensäure	4,517	„
abgedunstetes Wasser	0,643	„
daraus folgt aufgenommener Sauerstoff	3,285	„
in der Kohlensäure enthaltener Sauerstoff	3,280	„
Differenz	0,005	„

Dieser Versuch zeigt, dass innerhalb dreier Stunden keine bemerkbare Quantität Stickstoff ausgeschieden sei; dass diess nicht allein durch die erste Methode erwiesen, sondern auch durch die zweite bestätigt sei, diese also für die früher angestellten Versuche eine brauchbare sei.

Der Apparat, welchen ich zu diesen Respirationsversuchen anwendete, ist derselbe wie der, den ich früher beschrieben (Bd. XXXIII). Anstatt der Uförmigen Röhre wendete ich gewöhnlich sehr weite, einfache Röhren an (Fig. 3), welche mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen waren. Sie selbst waren angefüllt mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure oder mit Kalilauge benetzt waren, oder mit Kalistücken. Durch das kurze Rohr *a* tritt die Luft ein und entweicht durch *b* fast vom Boden des Rohres aus.

Die Versuche, welche ich nun zur Entscheidung der angeführten Frage anstellte, hatten folgendes Princip: Das Thier wurde in einen abgeschlossenen Raum, dessen Inhalt genau bekannt war, gebracht; die exhalirte Kohlensäure wurde fortwährend entfernt, der verschwundene Sauerstoff fortwährend ersetzt, im Maasse, als er verschwand, die Zusammensetzung der Luft nach Beendigung des Versuches untersucht. War Stickstoff während der Respiration verschwunden oder entwickelt, so musste es sich hier zeigen.

Beschreibung des Apparates und des angewendeten Verfahrens.

Der Glascylinder *f* diente zur Aufnahme des Thieres, welches dem Versuche unterworfen werden sollte. Sein Inhaltsvolumen war genau bei 18° C. durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Im Cylinder *f* befand sich ein Glasnapf *hh*, welcher

zur Hälfte mit kaustischer Kalilauge angefüllt war, in welcher mehrere grosse Bimssteinstücke lagen. Auf dem Glasnapfe ruhte ein dünnes, vielfach durchlöchertes Bretchen *gg*, auf welches das Thier gesetzt wurde. Eine Messingplatte, vierfach durchbohrt und mit Schraubenzwingen auf den Glascylinder aufgepresst, bedeckte diesen luftdicht. Durch zwei Durchbohrungen gingen Gasleitungsröhren, durch die beiden anderen zwei genau mit einander übereinstimmende Thermometer, welche in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt waren und bequem $\frac{1}{100}$ Grade mittelst des Fernrohres ablesen liessen. (Die Thermometer sind auf der Zeichnung selbst nicht angegeben.) Sie wurden in dem Cylinder vor der unmittelbaren Berührung des Thieres durch häufig durchbrochene dünne Messingröhren, die sie umgaben, geschützt.

Das Luftvolumen in dem Cylinder betrug, nach Abzug von 350 Cb. C. Kalilauge mit den Bimssteinstücken, von 50 Cb. C. Wasser, welche auf den Boden gegossen waren, um die Luft auf dem Zustand der höchsten Feuchtigkeit zu erhalten, dem Volumen des Glasnapfes und des Bretes, 9250 Cb. C. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde statt des Cylinders *f* eine viel grössere tubulirte Glasglocke angewendet (Fig. 5), deren Volumen etwa 20000 Cb. C. betrug und welche auf eine sehr gut abgeschliffene Glasplatte *vv* mittelst Talg und Zwingen ganz luftdicht aufgesetzt war. Es befand sich in derselben ebenfalls eine Schale, mit Kalilauge gefüllt, und mehrere Thermometer, wie *t* ein solches anzeigt, waren darin aufgehängt. Das Rohr *dd'* stand mit dem Hahn *i* in Verbindung, welcher an der Flasche *M* angebracht war, und das Rohr *bb'* stand mit dem Hahn *b* in Verbindung. Das Glasrohr *ee'* war angebracht, um Wasser in die Glocke fliessen zu lassen, wenn viele Luft zur Analyse ausgezogen wurde.

Der Cylinder *f* stand mit dem anderthalbfach durchbohrten Hahn *b* durch ein Glasrohr in Verbindung, welches wiederum mit der Luftpumpe communicirte. Zwischen beiden befand sich eine dreifache Kugelröhre *a*, um etwa überspritzendes Quecksilber aufzunehmen und nicht in die Luftpumpe gelangen zu lassen.

Das seitwärts abgehende Rohr des Stahlhahns *b* stand mit einem einfachen Stahlhahn *c* in Verbindung, an welchem mittelst eines Kautschukrohrs das getheilte, in eine enge Röhre ausge-

zogene Rohr *d* befestigt war. Dieses Rohr stand in der Quecksilberwanne *e*. Das Volumen des Rohrs *d* betrug 930 Cb. C.

Hat der Stahlhahn *b* die Stellung *ac* (Fig. 2), so kann man das Quecksilber mittelst der Luftpumpe in *d* hinaufziehen. Hatte man nun *c* geschlossen und stellte den Hahn *b* auf die Stellung *cb* (Fig. 2), so musste, wenn der Hahn *c* geöffnet wurde, die Luft aus dem Respirationscylinder *f* in *d* fliessen. Die so geschöpfte Luft konnte man der eudiometrischen Probe unterwerfen.

Die Röhre *r'* ist mit dem gleichfalls anderthalbfach durchbohrten Hahne *i* in Verbindung gesetzt, mit dessen seitlich abgehendem Rohr des Manometer *k* vereinigt ist. Dieses ist bis zur Hälfte mit Oel angefüllt, wodurch das Maass für die Spannung der Luft im Gefässe *f* fast 15 Mal empfindlicher wird, als wenn das Manometer mit Quecksilber angefüllt wäre. — Bei der Stellung *ac* Fig. 2 communicirt der Inhalt des Respirationscylinders mit dem Manometer; bei der Stellung *abc* stehen beide in Verbindung mit dem Gefäss *m;* bei der Stellung *ab,* in welcher die halbe Durchbohrung der dem Manometer entgegengesetzten Seite zugewendet ist, ist, unter Abschluss des Manometers, das Gefäss *m* mit dem Respirationscylinder in Communication. Während das Manometer senkrecht und festgestellt ist, wird ein schwarzer seidener Faden *l* um die beiden Schenkel gespannt, genau abschneidend mit dem Niveau des Oels.

Mit dem Hahn *i* steht die dreihalsige Flasche *m* in Verbindung, auf deren Boden sich etwas Quecksilber und darüber etwas Wasser befindet, um den Sauerstoff feucht eintreten zu lassen.

Durch den mittleren Hals geht ein Steigrohr *n,* welches in das Quecksilber eintaucht; durch die beiden andern Hälse gehen Glasröhren, die eine nach dem Hahne *i,* die andere nach dem Kalirohre *o*. Dieses ist an die Retorte *p* luftdicht mittelst Kautschukrohr gebracht, welche chlorsaures Kali, gemengt mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts an Kupferoxyd, enthält. Die Halter *q* stützen die einzelnen schwebenden Apparate.

Das Verfahren selbst ist nun folgendes:

Aus der Retorte wird zuerst eine gewisse Menge von Sauerstoff entwickelt, welcher etwa beigemischtes Wasser und Chlorverbindungen an das Kali der Röhre *o* abgiebt. Von da tritt

er in die Flasche *m*, aus welcher er die Luft verdrängt. Um diese vollständig auszutreiben, wird der Hahn *i* entfernt, die Röhre *n* oben zugeschmolzen, und mittelst der Luftpumpe die Flasche, Röhre und Retorte *m, o, p* luftleer gepumpt, darauf mit reinem Sauerstoffgase gefüllt, wieder luftleer gepumpt und diess 4—5 Mal wiederholt. Darauf wird die Spitze von *n* abgeschnitten, der Hahn *i* mit *m* verbunden und in die Stellung *ab* gebracht. Unterdessen ist das Thier in das Respirationsgefäss *f* gebracht, durch welches mittelst des Aspirators ein starker feuchter Luftstrom geleitet wird; dieses selbst wird in ein weiteres Glasgefäss gesetzt, welches die unmittelbare Einwirkung der umgebenden Lufttemperatur hindert; gewöhnlich wurde der Zwischenraum mit Wasser ausgefüllt, welches die Temperatur des Zimmers hatte, in welchem der Versuch angestellt wurde.

Nachdem die Thermometer im Apparat einen constanten Stand angenommen, wurde der Aspirator entfernt, sogleich das Rohr *r'* mit dem Hahn *i* verbunden, der Hahn *b* geschlossen (in die Stellung *ac* gebracht), der Barmometerstand notirt, während das Manometer das atmosphärische Gleichgewicht anzeigt. Der Hahn *i* hat die Stellung *ac;* durch Mässigung der Flamme ist sehr wenig Sauerstoff entwickelt, so dass sich das Gas im Entwickelungsapparat spannt und das Quecksilber in der Röhre *n* steigt. Es ist am bequemsten, die Flasche *m* so gross wie möglich zu wählen. Zu Anfang nahm ich sie nur wenige hundert Cb. C. gross, jedoch fand ich es bald sehr viel bequemer und zweckmässiger, sie gegen 5000 Cb. C. zu nehmen. Das Manometer steht nun mit dem Gefässe *f* in Verbindung und zeigt sogleich die Consumtion des Sauerstoffs und die Absorption der Kohlensäure an; man öffnet den Hahn *i,* so dass der in der Flasche gespannte Sauerstoff in den Respirations-Apparat tritt und das atmosphärische Gleichgewicht wieder hergestellt wird. Die Kalilauge absorbirt zwar kräftig die Kohlensäure; doch bald bedeckt sich die Flüssigkeit mit einer Schicht von kohlensaurer Kalilösung, welche die Aufnahme dieses Gases sehr hindert. Um sie zu erneuern, hebt und neigt man das Glasgefäss *f,* wodurch die grossen Bimssteinstücken in dem Napf *hh* hin und wieder rollen und somit die Flüssigkeit wohl mischen, so dass die Oberfläche minder stark absorbirend wird.

Die Hauptsache ist, dass die Spannung im Respirationsge-

fäss möglichst dieselbe sei, weshalb der Versuch viele Aufmerksamkeit erfordert. Bei einiger Uebung ist es indessen möglich, den Hahn *i* so zu stellen, dass eine hinreichende Menge Sauerstoff einströmt, um die verschwundene Luft wenigstens sehr annähernd zu ersetzen. Freilich muss von Zeit zu Zeit die Kalilauge in Bewegung gesetzt werden, um die Kohlensäure zu entfernen. Nach dem jedesmaligen Schütteln zeigt das Manometer eine sehr bemerkbare Absorption, doch häuft sich niemals so viel Kohlensäure im Apparate an, dass die Respiration des Thieres dadurch nur im allermindesten beschwert werden könnte. Beim Schlusse des Versuches wird die ursprüngliche Spannung des Gases im Apparat hergestellt. Hat das Barometer seinen Stand geändert, so lässt man so viel Gas absorbirt werden, oder setzt Sauerstoff überschüssig hinzu, dass der geringere oder grössere innere Druck mit dem Barometerdruck zusammen den Anfangsdruck giebt. Da man den Druck an dem leichten Oele beobachtet, so kann diess sehr genau ausgeführt werden. Ist die Temperatur des Apparates zu Ende des Versuches eine andere wie zu Anfang, so compensirt man diess durch den Druck, welchen man entsprechend vermehrt oder vermindert. Für jeden Centesimalgrad, um den die Temperatur gesunken ist, vermindert man den Druck um 2,78 Mm., und umgekehrt. Auf das Volumen des Cylinders hatten die geringen Temperaturschwankungen keinen messbaren Einfluss.

Die Analyse des in das Rohr *d* abgelassenen Gases wurde folgendermaassen ausgeführt: Nachdem genau das Volumen des Gases gemessen war, wurde eine Chlorcalciumkugel an einem Platindraht in dasselbe gebracht; nach einigen Stunden ward dieselbe herausgezogen, das Gas wieder gemessen und durch eine Kalikugel von der Kohlensäure befreit. Nachdem nun genau das Volumen abermals bestimmt worden war, wurde der Cylinder *d* aus der Wanne herausgehoben, indem eine eiserne Schale, welche an drei starken seidenen Schnüren hing, untergeschoben wurde. An diesen Schnüren wurde die Schale mit dem Cylinder in einen weiten, starken Glascylinder hinabgelassen, auf dessen Boden sich etwas Quecksilber befand, Fig. 4, und am Halse mit starken seidenen Schnüren festgebunden. An den Hahn *c* wurde das gebogene Rohr *e* gebracht, welches mit dem, mit reducirtem Kupfer angefüllten Rohr *g* verbunden wurde. Die Hähne *f* und

h erlaubten, dieses Rohr luftleer zu pumpen und zu wägen. An dem Hahn *h* wurde das, mit schwefelsauren Bimssteinstücken gefüllte und gewogene Uförmige Rohr *i* angebracht.

Das Rohr *e* ist genau ausgemessen und wird vor dem Beginne des Versuchs luftleer gepumpt, während es schon mit den beiden Hähnen verbunden war. Die Röhre *g* wird nun bis zum schwachen Glühen erhitzt, während die Hähne *c* und *f* geöffnet werden. Das Quecksilber steigt im Rohre *d* empor, während aus einem Ausflussapparat Quecksilber in den weiten Cylinder floss. Nachdem das Quecksilber ausserhalb *d* etwas höher stand als in dem Rohr, so wurde der Hahn *h* geöffnet; der Stickstoff entwich und strich durch das Schwefelsäure-Rohr *i* hindurch. Aus Erdmann's und meinen Versuchen geht hervor, dass Kupfer, welches aus Oxyd durch Wasserstoff reducirt ist, immer eine gewisse Menge Wasserstoff condensirt zurückhält, welcher zu Wasser verbrennt und entweicht; dieses aufzufangen, ist die Röhre *i* bestimmt. Ist die Luft aus *d* gänzlich verdrängt, so misst man, wie viel in der Kuppe zurückgeblieben, wägt die Röhren *g* und *i*, pumpt *g* luftleer, wägt wieder und erhält auf diese Weise die Menge des Sauerstoffs, welcher in der Luft in *d* enthalten gewesen, und kann nun daraus schliessen, ob der Stickstoff durch die Respiration vermindert oder vermehrt worden ist.

Die Hauptschwierigkeit bei diesem Verfahren war die Analyse des Gases; nach einer Anzahl von Versuchen vertauschte ich es mit einem ähnlichen, jedoch bequemeren und genaueren. Statt des Hahnes *b* wurde ein gewöhnlicher einfacher Hahn angebracht, an welchen ein gewogenes Bimssteinrohr mit Schwefelsäure gelegt war; mit diesem stand ein Kalirohr in Verbindung, welches auf der einen Seite, dem Apparate zugewendet, einige feuchte Stücke enthielt; darauf folgte ein mit Kupfer gefülltes Glasrohr, an beiden Seiten etwas ausgezogen, so dass es leicht zugeschmolzen werden konnte. Diesem folgte ein Uförmiges Schwefelsäure-Rohr, und an dieses war eine mit einem Hahn versehene Glaskugel von etwa 8000 Cb. C. Inhalt mittelst eines Kautschukrohrs gebunden. Die Kugel war luftleer gepumpt und gewogen. Sollte die Luft im Apparat analysirt werden, so wurde der Hahn *b* und sodann der der Glaskugel geöffnet. Die Luft strömte, während das Kupferrohr glühte, durch die Apparate; im

ersten wurde der Wasserdampf, im zweiten die Kohlensäure, im dritten der Sauerstoff, im vierten das aus dem Kupfer fortgeführte Wasser und in der Kugel endlich der Stickstoff gesammelt.

Die Quantität Gas war hierbei zu bedeutend, welche dem Apparate entzogen wurde, als dass die Thiere sich hierbei nicht hätten in einem zu abnormen Verhältnisse befunden; es wurde daher an das Rohr *e' e'* Fig. 5 ein heberartiges Rohr gebracht, welches in ein Gefäss mit 10 Litern Salzlösung tauchte, das hoch genug stand, um bei einiger Druckverminderung im Respirationsgefäss die Flüssigkeit überfliessen zu lassen. Die Thiere befanden sich hoch genug, um durch die vom Boden aufsteigende Flüssigkeit nicht getroffen zu werden.

Bevor ich die Untersuchung selbst begann, bestimmte ich die Zusammensetzung der Luft nach dem so eben beschriebenen Verfahren. Ich werde diese Details bei einer andern Gelegenheit mittheilen. Der Kohlensäuregehalt wurde im Mittel von 150 Versuchen mittelst des Aspirators zu 3,1 Vol. in 10000 Vol. gefunden.

Der Sauerstoffgehalt der Luft ergab sich in 10 verschiedenen Versuchen dem Vol. nach zu

1.	20,99	6.	20,89
2.	20,97	7.	20,98
3.	20,98	8.	20,99
4.	20,90	9.	21,02
5.	20,96	10.	21,03,

im Mittel zu 20,97. Das spec. Gew. des Sauerstoffs ist hierbei = 1,10563 gesetzt.

---

1. *Meerschweinchen.*

Das Gewicht des Thieres war ungefähr 570 Grm. Es schwankte dasselbe in verschiedenen Wägungen an einem Tage durch Ausscheidungen und Aufnahme von Futter zwischen 590 Grm. und 560 Grm.; in mehreren Tagen zwischen 600 Grm. und 540 Grm. Das Volumen des Thieres ward durch Eintauchen in Wasser des völlig benetzten Thieres zu 715 Cb. C. in vier Versuchen sehr nahe übereinstimmend gefunden.

Boussingault fand für die Körnerfresser aus der Analyse der Nahrungsmittel und der Excremente eine Stickstoffaushau-

chung, welche $\frac{1}{100}$ von dem Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure betragen würde, wenn aller Stickstoffverlust als Stickstoffgas austräte*); wenn bei dem Meerschweinchen ein ähnliches Verhältniss stattfände, so fragt es sich nun, ob das oben beschriebene Verfahren hierüber Rechenschaft geben könnte. Es mussten also zunächst einige Versuche gemacht werden über die Kohlensäure-Menge, welche das dem Versuche unterworfene Thier in einer bestimmten Zeit aushauchte.

In sieben Versuchen wurden für eine Stunde gefunden:

1.	0,6144	Grammen	Kohlensäure,
* 2.	0,4940	„	„
3.	0,8880	„	„
4.	0,7980	„	„
5.	0,7760	„	„
6.	0,7200	„	„
7.	0,8250	„	„

Der zweite Versuch war mit dem Thiere nach langem Fasten angestellt; daher die geringe Kohleausscheidung. Diese Zahl darf natürlich nicht berücksichtigt werden. Im Durchschnitt haucht das Thier also 0,770 Grm. Kohlensäure in einer Stunde aus. Der Versuch wurde wenigstens 9 Stunden fortgesetzt, wonach die während dieses Zeitraums ausgehauchte Kohlensäure-Menge 6,93, also fast 7 Grm. betragen würde.

Sieben Grammen Kohlensäure würden bei 20° C. den Raum von 3781 Cb. C. einnehmen. Wäre die während dieser Zeit ausgehauchte Quantität Stickstoff ein Hundertel dieses Volumens, so würde das Thier 38 Cb. C. Stickstoff ausgeben. Während das Thier im Apparat sich befand, betrug das Luftvolumen 8535 Cb. C., in welchen, nach den oben angeführten Analysen, 6745,2 Cb. C. Stickstoff enthalten sind.

Nehmen wir an, der Versuch würde so genau ausgeführt, dass Spannung, Temperatur u. s. w. sich gar nicht ändern, so würde, wenn in 9 Stunden 38 Cb. C. Stickstoff hinzukommen, die Luft nach Beendigung des Versuchs bestehen aus:

6783	Vol.	Stickstoff,
1752	„	Sauerstoff
8535,		

oder in 100 Vol. Luft würden sein statt 20,97 Vol. nur 20,52 Volumina.

*) Dies. Journ. Bd. XXXIII, S. 180.

Bei der Prüfung auf den Sauerstoffgehalt wurden bei dem ersten Verfahren jedesmal etwa 900 Cb. C. Luft der Analyse unterworfen; die Differenz zwischen den oben angeführten beiden Sauerstoffgehalten würde daher 4 Cb. C. ausmachen. Bei 20° C. und 760 Mm. wiegt 1 Cubikcentimeter Sauerstoff 1,49 Milligrm., also jene 4 Cb. C. nahe 6 Milligrm., eine freilich sehr kleine Grösse, die ich aber wenigstens bis auf die Hälfte noch mit Sicherheit bestimmen zu können hoffte. Mit grösserer Sicherheit gelang diess freilich bei dem zweiten Verfahren, in welchem auch der Stickstoff gewogen und eine grössere Menge Luft der Analyse unterworfen werden konnte.

Erste Reihe, mit einem Meerschweinchen.

Verfahren I. Kleiner Apparat.

Versuch 1.

Der Versuch begann um 9½ Uhr Vormittags, endete 6½ Uhr Abends.

Temperatur zu Anfang 19,4° C., zu Ende 19,6° C.

Barometer „ „ 754,22 Mm. „ 755,31 Mm.

Druck am Manometer — 0,54 Mm. Quecksilber, wodurch das ursprüngliche Volumen hergestellt war.

Es wurden ausgezogen 924 Cb. C. Gas bei 20,4° C. und 755,50 Mm. Durch Chlorcalcium getrocknet, blieben bei 20,3° und 756,1 Mm. gemessen 902 Cb. C. Gas zurück.

Diese wurden durch kaustisches Kali von der Kohlensäure befreit; bei 20,1° C. und 753,2 Mm. betrug das rückständige Gas 894 Cb. C. Als das Gas vom Sauerstoff befreit wurde, blieben 4 Cb. C. in der Röhre *e* und der Spitze des Rohres *d*, so dass nur 890 Cb. C. zur Analyse kamen.

In diesen wurden gefunden 0,233 Grm. Sauerstoff oder 162,1 Cb. C. Sauerstoff, gemessen bei 0° C. u. 760 Mm. B. Daraus folgt die Zusammensetzung der Luft im Respirationscylinder:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,97	19,51
Stickstoff	79,00	79,30
Kohlensäure	0,03	1,19.

Da das ursprüngliche Volumen des Gases unverändert geblieben war, so sind die ursprünglichen 6743 Cb. C. Stickgas umgewandelt in 6768 Cb. C., es sind also hinzugekommen 25 Cb. C. Stickstoff bei 19,4° und 754,2 Mm., oder 23,2 Cb. C. bei

0° u. 760 Mm. In 9 Stunden würde das Thier ausgehaucht haben 7 Grm. oder 3523 Cb. C. bei 0° Auf 100 Vol. Kohlensäure kommen also 0,65 Vol. Stickstoff*).

Versuch 2.

Der Versuch dauerte 10 Stunden, von 7 Uhr Morgens bis 5 Uhr Nachmittags. Der Apparat und die analytische Methode waren dieselben wie bei Versuch 1.

Temperatur zu Anfang des Versuchs 17,6° C., zu Ende 18,2° C.
Barometerstand „ „ „ 761,2 Mm. „ 760,1 Mm.

Druck des Manometers zu Ende des Versuchs: + 2,77 Mm., wodurch das ursprüngliche Volumen wieder hergestellt wurde. Die Luftanalyse Nro. 8 wurde an demselben Tage während des Versuchs angestellt und zu Grunde gelegt. Darnach bestand die Luft vor dem Versuch aus:

Sauerstoff	20,99
Stickstoff	78,98
Kohlensäure	0,03.

Nach dem Verlauf von 10 Stunden wurden 915 Cb. C. Luft abgelassen, bei 18° C. und 760,3 Mm. gemessen. Es wurden in dem getrockneten Gase gefunden:

Sauerstoff	19,42
Stickstoff	79,31
Kohlensäure	1,27.

Es sind demnach hinzugekommen 37 Cb. C. Stickstoff, bei 17,6° und 761,2 Mm. gemessen. Diese sind gleich 34,8 Cb. C. In den 10 Stunden wurde Kohlensäure 7,7 Grm. oder 3873 Cb. C., bei 0° u. 760 Mm. gemessen, ausgehaucht, so dass auf 100 Vol. Kohlensäure 0,89 Vol. Stickstoff kommen.

Das Thier, welches während der Zeit ohne Nahrung geblieben war, zeigte kein bemerkbares Unbehagen.

Versuch 3.

Der Versuch begann um 12 Uhr Mittags und dauerte bis 8 Uhr Abends. Dasselbe Thier.

---

*) Wäre beim Ausmessen des Luftinhalts des Cylinders, in welchem das Thier athmete, ein Fehler von 20 Cb. C. gemacht worden, so würde sich die Menge des Stickstoffs, die ausgeschieden wäre, nur um ½ Cb. C. höher oder niedriger stellen.

Temperatur zu Anfang 19,3°, zu Ende 18,4°.
Barometerstand „ 756,30 Mm. „ 755,45 Mm.
Druck des Manometers zu Ende — 1,65 Mm.

Abgelassen wurden von der Luft 925 Cb. C. bei 18,3° u. 755,30 Mm. Die Luftanalyse ergab:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,97	19,46
Stickstoff	79,00	79,45
Kohlensäure	0,03	1,09.

Die ursprünglichen 6743 Cb. C. Stickstoff sind umgewandelt in 6781 Cb. C. Es sind also hinzugekommen 37 Cb. C. Stickstoff, gemessen bei 19,3° und 756,30, oder 34,4 Cb. C. bei 0° u. 760 Mm. In acht Stunden wurde Kohlensäure ausgehaucht 6,16 Grm. oder 3098 Cb. C. Demnach auf 100 Vol. C 1,11 Vol. Stickstoff.

Versuch 4.

Dasselbe Thier kam in den Apparat Morgens 7 Uhr und blieb darin bis Abends 10 Uhr, 15 Stunden.

Temperatur zu Anfang des Versuchs 17,5° C., zu Ende 16,0° C.
Barometerstand „ „ „ 762,22 Mm. „ 760,30 Mm.
Druck des Manometers zu Ende — 2,25 Mm.

Abgelassen wurde Luft 918 Cb. C. bei 16,0° und 760,30 Mm. Die Analyse ergab:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,97	19,42
Stickstoff	79,00	79,51
Kohlensäure	0,03	1,07.

Hieraus folgt eine Stickgas-Ausscheidung von 43 Cb. C., gemessen bei 17,5° und 762,22 Mm., oder 40,5 Cb. C. bei 0° u. 760 Mm. In 15 Stunden wurden ausgehaucht 11,550 Grm. Kohlensäure oder 5810 Cb. C., somit kommen auf 100 Vol. C 0,69 Vol. N.

Versuch 5.

Dasselbe Thier kam Morgens um 6 Uhr mit so viel Futter, (frischen Mohrrüben), als es den Tag über zu sich zu nehmen pflegte, in den Apparat. Abends um 10 Uhr ward die Luft analysirt.

Temperatur zu Anfang 18,4° und zu Ende 17,3°.
Barometerstand „ 765,25 Mm. „ 763,20 Mm.
Manometer wurde erhalten auf — 1,00 Mm.

Luft wurde abgelassen 920 Cb. C., bei 17,3° und 763,20 Mm. gemessen.

Die Analyse ergab:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,97	19,36
Stickstoff	79,00	79,68
Kohlensäure	0,03	0,96.

Daraus folgt ein Ueberschuss an Stickstoff von 57,7 Cb. C. bei 18,4° und 765,25 Mm., oder bei 0° und 760 Mm. 54,4 Cb. C.

In 16 Stunden wurden ausgehaucht an Kohlensäure 12,32 Grm. oder 6210 Cb. C.

Somit kommen auf 100 Vol. Kohlensäure 0,88 Vol. Stickstoff.

Versuch 6.

Das Meerschweinchen kam mit seiner Ration Futter am Morgen um acht Uhr in den Apparat und blieb in demselben bis 8 Uhr Abends.

Temperatur zu Anfang 15° C., zu Ende 14,5° C.
Barometerstand „ 758,5 Mm. „ 757,25 Mm.
Stand des Manometers am Schlusse des Versuchs — 0,14 Mm.

Abgelassen wurden 928 Cb. C. bei 14,5° C. u. 757,25 Mm.

Die Analyse ergab:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,97	18,43
Stickstoff	79,00	79,59
Kohlensäure	0,03	1,98.

Daraus folgt eine Stickstoffausscheidung von 67,9 Cb. C., bei 15° C. u. 758,5 Mm. gemessen, oder bei 0° u. 760 Mm. 64,2. In zwölf Stunden wurden ausgehaucht an Kohlensäure 9,24 Grm. oder 4650 Cb. C. Es kommen also auf 100 Vol. Kohlensäure 1,38 Vol. Stickstoff.

Versuch 7.

Dasselbe Thier mit Futter in dem Apparat von Morgens um 8 Uhr bis Nachts um 12 Uhr.

Temperatur zu Anfange des Versuchs 16,5° C., zu Ende 17,25° C.
Barometerstand „ „ „ 765,25 Mm. „ 765,50 Mm.
Stand des Manometers beim Schlusse — 1,83 Mm.

Abgelassen wurden 914, gemessen bei 16,10° und 763,10 Mm.

Die Analyse ergab:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,98 *)	19,00
Stickstoff	79,00	79,68
Kohlensäure	0,02	1,32.

Es ergiebt sich eine Stickstoffausscheidung von 57,7 Cb. C. bei 16,5° und 765,25 Mm., oder 54,8 Cb. C. bei 0° u. 760 Mm.

In 16 Stunden wurden ausgeschieden 12,32 Grm. Kohlensäure od. 6210 Cb. C.; somit kommen auf 100 Vol. Kohlensäure 0,88 Vol. Stickstoff.

Zweite Reihe, mit zwei Meerschweinchen.

Verfahren I. Kleiner Apparat.

Das Meerschweinchen, welches zu den ersten sieben Versuchen gedient hatte, wurde mit einem zweiten kleineren zusammengesperrt und beide Thiere zugleich dem Versuche unterworfen. Das Volumen beider Thiere war zu 1225 Cb. C. gefunden.

Das Luftvolumen im Apparat, da alles Andere unverändert blieb, betrug in den folgenden Versuchen also 8025 Cb. C. In fünf Versuchen athmeten beide Thiere zusammen in einer Stunde folgende Menge Kohlensäure aus:

1. 1,1526 Grm. Kohlensäure,
2. 1,3400 „ „
3. 1,2761 „ „
4. 1,3105 „ „
5. 1,2684 „ „

Im Mittel also: 1,27 Grm. (1,2695) Kohlensäure oder 639 Cb. C. Kohlensäure, bei 0° und 760 Mm. Druck gemessen.

Versuch 1.

Die Thiere kamen am Morgen um 7 Uhr in den Apparat mit der nöthigen Ration an Futter; sie blieben darin bis Abends um 5 Uhr.

Temperatur des Apparats 17,8° C., nach dem Versuche 16,7° C.
Barometerstand 755,60 Mm. „ „ „ 752,7 Mm.
Stand des Manometers — 0,16 Mm.

Die Zusammensetzung der Luft ward gefunden:

*) Analyse 7, in welcher auch die Kohlensäure bestimmt worden war zu 0,021.

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,97	19,23
Stickstoff	79,00	79,89
Kohlensäure	0,03	1,88.

Zu Anfange des Versuches befanden sich im Apparate 6340 Cb. C. Stickstoff, zu Ende desselben 6411 Cb. C., eine Zunahme von 71 Cb. C. bei 17,8° C. und 755,6 Mm., oder bei 0° und 760 Mm. 66,3 Cb. C.

In 10 Stunden hatten die Thiere ausgehaucht 6390 Cb. C. Kohlensäure; es verhielt sich also das Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure zu dem des Stickstoffs wie 100 : 1,03.

Versuch 2.

Die Thiere kamen am Morgen um 6 Uhr in den Apparat und blieben darin bis Abends um 6 Uhr.

Temperatur des Apparats zu Anfang 16,5°, zu Ende 17,5°.
Barometerstand „ „ 762,3 Mm. „ 760,4 Mm.
Der Stand des Manometers zu Ende = + 1,88 Mm.

Zusammensetzung der Luft:.

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,97	18,37
Stickstoff	79,00	79,92
Kohlensäure	0,03	1,71.

Hiernach sind ausgehaucht worden 74 Cb. C. Stickstoff bei 16,5° und 762,3 Mm., oder bei 0° und 760 Mm. 70 Cb. C.

In 12 Stunden wurden an Kohlensäure ausgehaucht 7658 Cb. C., also auf 100 Vol. Kohlensäure 0,91 Vol. Stickstoff.

Versuch 3.

Die Thiere wurden Morgens um 8 Uhr in den Apparat gebracht und blieben darin bis Abends 6 Uhr.

Es wurden abgelassen 918 Cb. C. bei 15,5° und 762,3 Mm.
Temperatur vor d. Versuche 15,3° C., nach d. Versuche 15,5°.
Barometerstand „ 763,2 Mm. „ „ 762,3 Mm.

Zusammensetzung der Luft:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,97	18,52
Stickstoff	79,00	79,79
Kohlensäure	0,03	1,69.

Hiernach sind ausgehaucht worden 63 Cb. C. Stickstoff bei 15,3° und 763,2 Mm., oder 62,7 Cb. C. bei 0° und 760 Mm.

In 10 Stunden sind ausgehaucht worden 6390 Cb. C. Kohlensäure, somit kommen auf 100 Vol. Kohlensäure 0,98 Vol. Stickstoff.

Aus den vorstehenden 10 Versuchen ergiebt sich also:

	I.	II.
Auf 100 Vol. C	0,65	1,03
	0,89	0,91
	1,11	0,98
	0,69	
	0,88	
	1,38	
	0,88.	

Im Mittel aller 10 Versuche also auf 100 Vol. C 0,94 Vol. N.

Aus 15 Versuchen, welche ich über die Respiration des Meerschweinchens angestellt habe, ergab sich im Mittel, dass auf 100 Gewichtstheile Kohlenstoff, den sie als Kohlensäure ausathmen, 290 Gewichtstheile Sauerstoff kommen, den sie einathmen. Somit kommen auf 100 Vol. Kohlensäure, die ausgeathmet werden, 109 Vol. Sauerstoff, welche eingeathmet werden; dagegen 0,94 Vol. Stickstoff, welche ebenfalls ausgehaucht werden. Diess gäbe also auf 100 Vol. Sauerstoff 0,86 Vol. Stickstoff, oder dem Gewichte nach, auf 100 Gewichtstheile Sauerstoff 0,75 Gewichtstheile Stickstoff.

2. *Haustaube.*

Die Taube hatte ein Volumen von 340 Cb. C. Es wurde dasselbe nach dem Beschlusse der Versuche bestimmt, indem sie getödtet, gerupft und ihr Volumen wie das der Federn durch Eintauchen in Wasser gefunden ward.

Es wurde der zweite Apparat und das zweite Verfahren angewendet.

Zunächst wurde die Zusammensetzung der frischen Luft mit dem Apparate genommen. Bei der Wägung der Kugel, welche den Stickstoff aufnahm, wurde die von Regnault angewendete Methode, an die andere Schale daselbst eine gleich grosse Glaskugel zu hängen, befolgt.

Drei Analysen wurden nach dem von Dumas und Boussingault beschriebenen Verfahren ausgeführt.

1. Heiterer Himmel mit starkem Ostwinde; B. 758,30 Mm., T. = 16,18°.

Die mit Kupfer gefüllte, luftleere Röhre		234,236 Grm.
dieselbe nach dem Versuche mit Stickstoff gefüllt *)		235,947 „
Gewichtsüberschuss des mit Stickstoff gefüllten Ballons		5,632 „
Sauerstoff		1,690 „

Es ergab sich also für die trockene, kohlensäurefreie Luft:

Sauerstoff	1,690	23,015
Stickstoff	5,653	76,985
	7,343	100,000.

2. Bedeckter Himmel, Windstille; 762,35 Mm. u. 17,8°.

Gewichtsüberschuss der mit Kupfer gefüllten Röhre		3,052 Grm.
darin enthaltener Stickstoff		0,022 „
Gewichtsüberschuss des Stickstoffballons		10,108 „

Sauerstoff	3,030	23,024
Stickstoff	10,130	76,976
	13,160	100,000.

3. Starker Regen, während des Versuchs und bereits 5 Stunden vorher. Temperatur = 12,5° C., B. 755,62 Mm.

Gewichtsüberschuss der Kupferröhre		2,967 Grm.
Stickstoff darin enthalten		0,018 „
Gewichtsüberschuss des Stickstoffballons		9,836 „

Sauerstoff	2,949	23,033
Stickstoff	9,854	76,967
	12,803	100,000.

Das Mittel der drei Versuche ergab also:

23,024
76,976
100,000.

Wenn wir die von Regnault gefundenen Zahlen zu Grunde legen, für die Dichtigkeit des Sauerstoffs 1,10563, für die des Stickstoffs 0,97137, so erhalten wir für Volumenprocente:

79,247 Stickstoff,
20,824 Sauerstoff
100,071,

oder auf 100 Vol. reducirt:

*) Mit dem Ueberschuss der daran gehängten Schwefelsäure-Röhre.

79,184
20,816
100,000.

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den oben gefundenen ist nicht vollständig; ich glaube, dass diess zum Theil an den unvermeidlichen Fehlern bei der Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase, zum Theil an der angewendeten Methode selbst liegt. Da die Bestimmungen hier alle nach dem Gewichte gemacht werden, so setzen wir die Zusammensetzung

23,024
76,976

als die richtige voraus und bedienen uns derselben bei den nachfolgenden Berechnungen.

Das Volumen der Luft in der Glasglocke (Fig. 5) betrug, nach Abzug des Volumens des Thieres, der Kaliflüssigkeit, Glasnapf, Thermometer u. s. w., 18455 Cb. C.

Versuch 1.

Das Thier kam Morgens um 8 Uhr in den Apparat und verweilte darin bis um 6 Uhr Abends.

Nach einigen vorläufigen Versuchen athmete die Taube in 24 Stunden 16,8 Grm. Kohlensäure aus und verzehrte während dieser Zeit nahe so viel Sauerstoff, nämlich 16 Grm., oder in einer Stunde 0,7 Grm. Kohlensäure und 0,666 Grm. Sauerstoff.

Die Temperat. der Glocke war zu Anf. 16,3° C., zu Ende 16,0°.
Barometerstand „ „ „ 761,15 Mm. „ 760,80 Mm.
Der Stand des Manometers wurde erhalten zu Ende auf: — 0,48 Mm.

Die Menge des in der Kupferröhre und dem Ballon aufgesammelten Stickstoffs betrug: 5,494 Grm.
des Sauerstoffs 1,579 „
der Kohlensäure 0,060 „
Bei 0° und 760 Mm. gemessen, würden diess sein:

4352,4 Cb. C. Stickstoff,
1099,2 „ Sauerstoff,
30,2 „ Kohlensäure.

In den 18455 Cb. C. würden demnach enthalten gewesen sein:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,816	20,052
Stickstoff	79,184	79,398
Kohlensäure *)		0,550,

oder

Sauerstoff	3841,6	3700,7
Stickstoff	14613,4	14652,7
Kohlensäure		101,6.

Es ist also ein Stickstoffüberschuss von 39,3 Cb. C. oder 37 Cb. C. bei 0° u. 760 Mm. innerhalb 10 Stunden erfolgt. In dieser Zeit sind ausgeschieden 7 Grm. Kohlensäure oder 3521 Cb. C. und aufgezehrt 6,66 Grm. Sauerstoff oder 4634 Cb. C. Somit kommen auf 100 Vol. ausgehauchte Kohlens. 1,05 Vol. N und auf 100 „ eingeathmeten Sauerst. 0,83 „ „

Versuch 2.

Der Versuch wurde mit demselben Thier und demselben Apparate ausgeführt. Er währte diessmal von Morgens um 6 Uhr bis Abends um 9 Uhr.

Die Zusammensetzung der Luft wurde gefunden:

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,816	19,721
Stickstoff	79,184	79,421
Kohlensäure		0,858.

Es sind ausgeschieden worden 44 Cb. C. Stickstoff, gemessen bei 15,0° und 762,50 Mm., oder 41,8 Cb. C. bei 0° u. 760 Mm.

In 15 Stunden sind ausgeathmet worden an Kohlensäure 5231 Cb. C. und 6951 Cb. C. Sauerstoff.

Auf 100 Theile Kohlensäure kommen 0,78 Vol. Stickstoff,
„ 100 „ Sauerstoff „ 0,60 „ „

Versuch 3.

Dasselbe Thier blieb von Morgens 7 Uhr bis Nachmittags fünf Uhr im Apparat. Die Anfangstemperatur war 16,5°, der Druck 756,7 Mm.

Die Zusammensetzung der Luft wurde gefunden durch dieselbe Methode der Analyse:

*) Beim Zuleiten der Luft wurde die Kohlensäure ausgeschlossen.

	Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Sauerstoff	20,816	19,742
Stickstoff	79,184	79,333
Kohlensäure		0,925.

Demnach sind in 10 Stunden ausgehaucht worden an Stickstoff bei 17,25° C. und 765,32 Mm. 28 Cb. C., oder bei 0° und 760 Mm. 26,2 Cb. C.

Diess giebt auf 100 Vol. ausgehauchte Kohlens. 0,74 Vol. N und auf 100 Vol. eingeathmeten Sauerstoff 0,56 „ „

Die drei Versuche ergeben also:

1.	1,05	0,83
2.	0,78	0,60
3.	0,74	0,56.

Das Mittel:

0,85 Vol. 0,66 Vol. auf
100 Vol. Kohlensäure. 100 Vol. Sauerstoff.

Es erhellt also aus den Versuchen überhaupt, dass sowohl bei Säugethieren, als auch bei den Vögeln höchst wahrscheinlich eine geringe Stickstoffausscheidung stattfindet.

Dieselbe ist nicht constant in Beziehung auf ihre Grösse und ist jedenfalls zu unbeträchtlich, um einen wesentlichen Einfluss auf die von mir benutzte Methode der Respirationsuntersuchung zu äussern.

Es ist sicher, dass ausser dieser Ausscheidung gasförmigen Stickstoffs auch noch eine Ammoniakbildung einen Stickstoffverlust eintreten lässt.

Durch welche Organe der gasförmige Stickstoff ausgeschieden wird, kann auf diesem Wege nicht entschieden werden.

Nachdem ich, bereits vor geraumer Zeit, die Untersuchung, welche ich so eben mitgetheilt, bis zu den angeführten Resultaten ausgedehnt hatte, beabsichtigte ich, sie durch neue Methoden und andere Thiere, die ich dem Versuche unterwarf, noch zu vervollständigen, ehe ich sie der Oeffentlichkeit übergäbe. Es sind jedoch inzwischen einige Arbeiten über die Respiration erschienen, welche diese Vervollständigung wenigstens zum Theil herbeigeführt haben.

Unter Valentin's Leitung stellte C. v. Erlach eine Anzahl von Versuchen über die Perspiration einiger mit Lungen

athmender Wirbelthiere an (Bern 1846). Es würde mich hier zu weit führen, auf diese Arbeit näher eingehen zu wollen; ich hoffe, diess bei einer andern Gelegenheit zu können. —

Die zweite Arbeit ist die wichtige Untersuchung von Reiset und Regnault, von welcher ein kurzer Auszug bereits in diesem Journal mitgetheilt ist.

Es ergiebt sich aus dieser Untersuchung gleichfalls eine constante Stickstoffausscheidung aus dem Organismus. Regnault's und Reiset's Apparat ist mit einer ausgezeichneten Vollkommenheit ausgeführt, jedoch zu kostbar, um eine verbreitete Anwendung finden zu können. Er hat den grossen Vortheil, dass alle Elemente des Respirationsprocesses auf ein Mal bestimmt werden können, obwohl die Bestimmungen selbst schwierig und umständlich sind.

Ohne Zweifel ist die eudiometrische Methode, welche Regnault und Reiset anwendeten, bei weitem bequemer als die umständliche und schwierige, welche ich benutzt habe. Doch möchte auch sie noch übertroffen werden durch die vortreffliche Methode, welche Bunsen bis auf den Gipfel der eudiometrischen Vollkommenheit gebracht hat und welche mit so grosser Schärfe ausgeführt werden kann, dass sie zweifelsohne zu den besten analytischen Verfahrungsweisen gerechnet werden kann, welche wir überhaupt besitzen*).

*) Vergl. Bunsen und Plaifayr in diesem Journ. Bd. XLII, S. 145 und Liebig's und Poggend. Handwörterbuch, Art. Eudiometer.

II.

Ueber eine neue Methode, das specifische Gewicht einiger Gasarten zu bestimmen, und über die Dichtigkeit des Sauerstoffs, der Kohlensäure, des Kohlenoxydgases und der schwefligen Säure.

Von

R. F. Marchand.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase hat dadurch eine Schwierigkeit, dass man, um hinreichende Genauigkeit zu erlangen, grosse Apparate der Wägung unterwerfen muss; die Wagen, welche hierzu angewendet werden können, stehen gewöhnlich bei diesen Belastungen auf der Grenze ihrer Empfindlichkeit; die atmosphärischen Einflüsse, Feuchtigkeitsgrad der Luft, Temperatur und Barometerstand haben einen wesentlichen Antheil an der Schärfe der Wägung, die um so unsicherer wird, je mehr man, um die Sicherheit zu vermehren, auch das Volumen der zu wägenden Ballons vermehrt.

Regnault hat die letztern Einflüsse durch ein sinnreiches Verfahren vermieden*), ein Verfahren, welches auch bei andern physikalischen Untersuchungen oder chemischen Beobachtungen angewendet werden kann, wenn es sich um grosse Genauigkeit bei den Wägungen handelt. Es ist diess die Methode, anstatt der Gewichte, mit denen man die Tara der Apparate auszuführen pflegt, möglichst gleichartige Apparate anzuwenden, so dass die atmosphärischen Einflüsse auf beide Seiten der Wage gleichartig einwirken.

Die Methode, welche ich angewendet habe, um einige Gase ihrer Dichtigkeit nach zu bestimmen, ist im Princip bereits angewendet worden für die Bestimmung des spec. Gew. einiger Dämpfe. Bineau**) benutzte ein ähnliches, und, wenn man

*) Dies. Journ. Bd. XXXV, S. 203.

**) Dies. Journ. Bd. XXXIII, S. 426.

will, so ist es nur die Gay-Lussac'sche Methode, die Dichtigkeit der Dämpfe zu bestimmen.

Ein Volumen, welches nicht bekannt zu sein braucht, wird bei gleicher Temperatur und gleichem Druck mit einem *absorbirbaren* Gase angefüllt. Die Substanz, welche das Gas absorbirt, kann verschiedenartiger Natur sein. Man treibt das Gas aus dem Ballon durch eine andere, indifferente Gasart und lässt es in gewogene Condensatoren treten. Das Gewicht derselben vermehrt sich um die Menge des aufgenommenen Gases. Diess ist das einfache Princip, welches ich benutzt habe, um einige Gasarten der Wägung zu unterwerfen. Man sieht leicht ein, dass man bei einer verhältnissmässig kleinen Belastung grosse Volumina zu wägen im Stande ist. Man braucht den grossen Glasballon mit den Fassungen nicht zu wägen und man kann, wenn die Summe des Gewichts der Condensatoren zu bedeutend ist, diese einzeln wägen.

Der Apparat, den ich anwendete, ist folgender: Eine tubulirte Glaskugel ist mit einer Fassung versehen, durch welche zwei Glasröhren gehen, von denen die eine auf den Boden der Kugel reicht, die andere unter der Fassung unmittelbar mündet. Beide Röhren sind mit Hähnen versehen; der erstere ist ein dreischenkliger, der anderthalbfach durchbohrt ist; der andere ein gewöhnlicher einfacher Hahn. Mit dem seitwärts abgehenden Schenkel des ersteren steht ein Uförmig gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches Quecksilber enthält und als Druckmesser benutzt wird. Als Maassstab ist auf der Röhre selbst eine Theilung in Millimeter eingeätzt und hinter der Röhre ein Spiegel aufgestellt, welcher gleichfalls eine Theilung in Millimeter eingeätzt trägt. Spiegel und Röhre sind in der Art an einander befestigt, dass die Theilstriche des Spiegels genau in die Mitte der Theilstriche auf der Röhre fallen. Man hat somit eine Theilung in halbe Millimeter und kann durch Ablesen mit dem Fernrohr sehr gut Zehntel-Millimeter schätzen.

Das Volumen der Glaskugel ohne dieses Manometer betrug bei dem einen Apparate etwa 6000 Cb. C., bei einem andern 3000 Cb. C. Man kann auch Kugeln wählen, welche noch zehnmal so gross sind.

Mit dem gewöhnlichen Hahn wurde, während der zweite Hahn geschlossen war, eine gute Luftpumpe verbunden, die Ku-

gel luftleer gepumpt und mit dem zu wägenden Gase gefüllt, und diess etwa 4—5 Mal wiederholt. Sodann wurden die Hähne geschlossen, die Kugel in ein Netz gehängt und in einem hölzernen Bottich, welcher am Boden Löcher hatte und mit einem Deckel bedeckt werden konnte, aufgehängt. Der Zwischenraum zwischen der Kugel und dem Bottich wurde mit Stücken schmelzenden Eises ausgefüllt, die Kugel vollständig damit bedeckt und der Deckel darüber gelegt, durch welchen die beiden Glasröhren hervorragten. Auch diese wurden noch mit Eisstücken in Berührung gebracht.

Nach einigen Stunden, während welcher der Apparat in einem Zimmer stand, welches wenige Grade über 0° warm war, konnte man annehmen, dass das Gas in der Kugel eine constante Temperatur angenommen habe. Der dreischenklige Hahn wurde mit dem Gaserzeuger verbunden, geöffnet und so viel Gas in die Kugel hineingepresst, dass der Druck des Manometers mit dem gleichzeitig am Barometer beobachteten und auf 0° reducirten über 765 Mm. betrug. Es wurde dieser Druck, 765 Mm., für diese Versuche als der normale gesetzt. Wenn durch Abkühlung des Gases in der Kugel die Spannung sich unter 765 Mm. verminderte, so wurde von Neuem Gas hineingepresst, bis endlich jener normale Stand erreicht war. Leichter erhielt man denselben, wenn der Druck zu Anfang gleich bis auf etwa 770 Mm. gebracht war und nach vollkommener Abkühlung aus der Kugel so viel Gas herausgelassen wurde, bis der normale Druck eingetreten war.

War der Barometerstand selbst geringer als 765 (und diess fand bei allen Versuchen statt), so wurde der Quecksilberdruck durch das Manometer hinzugefügt, so dass die bei den verschiedenen Versuchen eingeschlossenen Gase immer dasselbe Volumen besassen. Sie nahmen alle denselben Raum ein, bei 0° und 765 Mm. Correctionen durch die Rechnung waren also gar nicht zu machen.

War auf diese Weise das Gasvolumen bestimmt, so wurden die Condensatoren für die Gase mit dem einfachen Hahne verbunden. Diese waren verschieden nach der Natur der Gase. Sie waren nicht dem Gewicht nach bestimmt, jedoch sehr annähernd tarirt durch gleichgestaltete Apparate von demselben Glase. Die genaueste Gleichstellung war durch kleine Gewichtsstücke ge-

macht. Es wurde nun das Manometer durch halbe Wendung des Hahns abgeschlossen und zugleich ein für die absorbirende Substanz indifferentes Gas durch die Kugel geleitet, welche das ursprünglich darin enthaltene verdrängte. Diess kann man meistens beliebig lange fortsetzen, so dass man endlich sicher ist, alles Gas ausgetrieben und in die Condensatoren übergeführt zu haben. Diese wägt man mit den auf der Wage unterdessen gebliebenen Taren mit wirklichen Gewichten aus, nachdem man sie, wenn es erforderlich war, wieder mit atmosphärischer Luft gefüllt hat. Es versteht sich von selbst, dass man nicht alle Gase auf diese Weise ihrer Dichtigkeit nach bestimmen kann; wohl aber alle, die von gewissen Substanzen leicht absorbirt werden. Die atmosphärische Luft kann nicht als Einheit angenommen werden, man wählt daher den Sauerstoff oder den Wasserstoff als diese. Ich habe jenen dazu gewählt.

Man dividirt mit dem unmittelbar gefundenen absoluten Gewichte des Sauerstoffs in die Gewichte der übrigen Gase und erhält ohne weitere Rechnung die specifischen Gewichte.

1. Sauerstoff.

Da von dem Sauerstoffgase als Einheit ausgegangen wurde, so musste diese Bestimmung mit besonderer Genauigkeit ausgeführt werden. Als absorbirende Mittel wurden fein vertheiltes metallisches Kupfer und Phosphor angewendet.

I. Apparat 1. 6000 Cb. C. Die absorbirende Substanz war metallisches Kupfer. Dieses war in einer 600 Mm. langen und 25 Mm. weiten Glasröhre, die an beiden Seiten in lange Enden ausgezogen war, enthalten. Die Enden wurden vor der Wägung zugeschmolzen. Die Röhre war mit trockner Kohlensäure gefüllt, luftleer gepumpt, zugeschmolzen und gewogen. Sie war, während Kohlensäure hindurchgeleitet wurde, geglüht worden, so dass kein Wasserstoffgas von der Reduction zurückgehalten war; daher auch bei der Absorption des Sauerstoffs keine Wasserbildung stattfand. Die vor dem Kupferrohr vorgelegte Schwefelsäure-Röhre hatte 2 Mal 1 Milligramm und einmal gar nicht zugenommen.

Der Sauerstoff war bereitet aus chlorsaurem Kali. Er wurde

durch ein mit Baumwolle lose angefülltes Rohr unmittelbar aus der Retorte geleitet, sodann durch ein langes Uförmiges, mit Kali gefülltes Rohr und endlich durch zwei ähnliche, mit schwefelsauren Bimsstein angefüllt.

Nach Füllung der Kugel wurde dieser Theil des Apparats vertauscht mit einem Kohlensäure-Erzeuger.

Dieses Gas, welches jetzt den Sauerstoff verdrängen sollte, um später den Apparat selbst zu füllen, wurde durch Einwirkung von reiner Chlorwasserstoffsäure auf carrarischen Marmor entwickelt. Es wurde durch eine Auflösung von doppelt-kohlensaurem Natron geleitet, sodann, um die kleinen Mengen Schwefelwasserstoff zu entfernen, welche ihm stets anhängen, wenn es auf diese Weise bereitet wird, durch zwei Flaschen, welche schwefelsaures Silberoxyd gelöst enthielten, und sodann durch die Schwefelsäure-Röhren. Das Gas war so lange bereits entwickelt worden, dass es von ausgekochter Kalilauge, über erwärmt gewesenem Quecksilber aufgefangen, gänzlich absorbirt wurde.

Der Barometerstand, auf 0° reducirt, war	759,36 Mm.
die Temperatur des Zimmers + 2,6°,	
der Druck im Manometer, ohne weitere Reduction wegen der Temperatur	5,65 „
	765,01 Mm.
Gewichtszunahme der Kupferröhre	8,505 Grm.

II. Apparat 1. Der Versuch wurde in ganz derselben Weise ausgeführt wie der erste Versuch:

Barometerstand, auf 0° reducirt, war	757,25 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,8°,	
der unmittelbar abgelesene Druck im Manometer	7,75 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme des Kupferrohrs	8,510 Grm.

III. Derselbe Apparat und dasselbe Verfahren:

Barometer, auf 0° reducirt,	761,55 Mm.
Temperatur des Zimmers + 1,6°,	
Druck im Manometer	3,45 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme des Kupferrohrs	8,511 Grm.

IV. Derselbe Apparat und dasselbe Verfahren:

Barometer, auf 0° reducirt,	760,33 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,75°,	
Druck im Manometer	4,65 „
	764,98 Mm.
Gewichtszunahme des Kupferrohrs	8,508 Grm.

Das Mittel dieser Versuche, ausser denen noch einer angestellt wurde, der jedoch missglückte, ist:

8,510
8,505
8,511
8,508
Mittel: 8,5085.

Von dieser Zahl ging ich für den Apparat 1 aus.

Apparat 2. Dieser unterschied sich nur dadurch vom ersten Apparate, dass die Glaskugel etwa nur halb so gross war als jene.

I. Barometerstand, auf 0° reducirt,	758,10 Mm.
Temperatur des Zimmers + 4,25°,	
Druck im Manometer	6,90 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme des Kupferrohrs	3,956 Grm.
II. Barometerstand, auf 0° reducirt,	757,23 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,15° C.,	
Druck im Manometer	7,75 „
	764,98 Mm.
Gewichtszunahme des Kupferrohrs	3,949 Grm.
III. Barometerstand, auf 0° reducirt,	758,21 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,25°,	
Druck im Manometer	6,80 „
	765,01 Mm.
Gewichtszunahme des Kupferrohrs	3,952 Grm.

Der folgende Versuch wurde mit Phosphor angestellt; es gelang jedoch erst nach mehreren verunglückten, ihn so auszuführen, dass derselbe brauchbar war. Um die entweichende Phosphorsäure aufzufangen, wurde das Rohr, in welchem der verbrannte Phosphor sich befand, in eine Glaskugel geleitet, welche einige Grammen Wasser enthielt. Da das austretende

Gas ausser Feuchtigkeit auch noch Phosphordampf fortführte, so wurde es durch ein mit Asbest gefülltes Rohr geleitet, welches zugleich fein vertheiltes Kupfer enthielt. Dieses band den Phosphordampf völlig. Ein Schwefelsäure-Rohr hielt das Wasser zurück.

Der Apparat ist complicirt und das Verfahren umständlich. Ausserdem ist hier die Wägung in dem Vacuum eben so wenig auszuführen wie eine genaue Reduction durch Rechnung; sie wurde daher unterlassen.

Barometerstand, auf 0° reducirt,	760,20 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,00°,	
Druck im Manometer	4,80 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme des Apparats	3,959 Grm.

Mit Ausschliessung dieses letzten Versuchs giebt das Volumen des kleinen Apparats im Mittel aus den zuerst angeführten 3,9523 Grm. Sauerstoff.

2. *Kohlensäure.*

Nach dem jedesmaligen Versuche mit dem Sauerstoff, wobei die Kugel mit Kohlensäure erfüllt war, wurde diese durch Luft ausgetrieben und in Kalilauge aufgefangen. Diese war in drei kleinen, vor der Lampe zugeblasenen Woulf'schen Fläschchen enthalten, an welche ein Uförmiges Kalirohr, mit Stücken kaustischen Kali's gefüllt, gebracht war; an dieses schloss sich ein Schwefelsäure-Rohr.

In der Kalilauge waren bei jedem Versuche etwa 45—50 Grammen Kalihydrat aufgelöst. Vor jedem Versuche wurde das spec. Gew. der angewendeten Lauge genommen; nach Beendigung des Versuchs wiederum, und dann die Wägung auf das Vacuum reducirt.

Apparat 1.

I. Barometerstand	758,75 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,1°,	
Druck im Manometer	6,25 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme, auf das Vacuum reducirt,	11,765 Grm.

II. Barometerstand	757,50 Mm.
Temperatur des Zimmers + 4,2°, Druck im Manometer	7,50 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	11,768 Grm.
III. Barometerstand	762,05 Mm.
Temperatur des Zimmers + 1,8°, Druck im Manometer	3,00 „
	765,05 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	11,761 Grm.
IV. Barometerstand	760,21 Mm.
Temperatur des Zimmers + 2,15°, Druck im Manometer	4,75 „
	764,96 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	11,761 Grm.

Apparat 2.

I. Barometerstand	758,20 Mm.
Temperatur des Zimmers + 5,1°, Druck im Manometer	6,80 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	5,462 Grm.
II. Barometerstand	758,20 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,75°, Druck im Manometer	6,80 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	5,460 Grm.
III. Barometerstand	758,72 Mm.
Temperatur des Zimmers + 4,0°, Druck im Manometer	6,25 „
	764,97 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	5,465 Grm.

IV. Barometerstand	760,45 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,5°,	
Druck im Manometer	4,60 „
	765,05 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	5,459 Grm.

Das Mittel der beiden Versuchsreihen ergiebt also:
für den Apparat 1. 11,7637 Grm. Kohlensäure,
„ „ „ 2. 5,4615 „ „

3. *Kohlenoxydgas.*

Das Kohlenoxydgas wurde dargestellt durch Erhitzen von Oxalsäure mit reiner Schwefelsäure, Waschen mit kaustischem Kali und Trocknen durch Schwefelsäure. Ich versuchte zuerst das Gas durch Wasserstoff auszutreiben und es durch Kalium zu absorbiren, wobei ich die Verbindung, Kohlenoxydkalium, zur Darstellung der Krokonsäure u. s. w. zu benutzen gedachte. Indess liess sich der Versuch mit der grossen Menge des erforderlichen Kaliums so schwer nur ausführen, dass ich ihn alsbald aufgab.

Ich leitete das Gas, welches durch Luft verdrängt wurde, über glühendes Kupferoxyd und erhielt auf diese Weise Kohlensäure, welche, wie im vorigen Versuche, condensirt wurde. Das Gemenge von Kohlenoxydgas und atmosphärischer Luft kann ohne Gefahr der Detonation in die glühende Kupferoxydröhre strömen. Um jedoch jede Möglichkeit zu vermeiden, so liess ich das Gas durch ein Uförmig gebogenes, 6 Fuss langes, ein Millimeter weites Glasrohr ausströmen. Ein Zurückbrennen durch diese Röhre war nicht zu befürchten *).

Wenn Kohlenoxydgas in Kohlensäure umgewandelt wird durch Aufnahme von Sauerstoff, so wird, wie man früher annahm, das Volumen des Gases nicht geändert. Wäre diess streng der Fall, so müsste bei diesem Versuche dieselbe Menge Kohlensäure gefunden werden, welche bei der Kohlensäure-Bestimmung selbst sich ergeben hatte. Indess ergab sich, wie nach den seitdem angestellten Untersuchungen zu erwarten stand, eine etwas kleinere Zahl.

Es wurden drei Versuche mit dem Kohlenoxyde im grösseren Apparate angestellt:

*) Vergl. Reich in d. Journal, Bd. XXXIII, S. 477.

I. Barometerstand	746,58 Mm.
Temperatur des Zimmers + 7,3°,	
Druck im Manometer	18,40 „
	764,98 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	11,707 Grm.
II. Barometerstand	749,18 Mm.
Temperatur des Zimmers + 5,15°,	
Druck im Manometer	15,80 „
	764,98 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	11,711 Grm.
III. Barometerstand	749,50 Mm.
Temperatur des Zimmers + 4,15°,	
Druck im Manometer	15,50 „
	765,00 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	11,705 Grm.

Das Mittel der Versuche giebt 11,7076 Grm.

Nach der Zusammensetzung der Kohlensäure, nach welcher in 22 Th. Kohlensäure 6 Th. Kohle oder 14 Th. Kohlenoxydgas enthalten sind, entsprechen jene 11,7076 Grm. Kohlensäure 7,4503 Grm. Kohlenoxydgas.

4. *Schweflige Säure.*

Die Säure wurde dargestellt durch Glühen eines Gemenges von Schwefel und Kupferoxyd. Das Gas wurde durch ein langes, mit Baumwolle gefülltes Glasrohr und sodann durch eine Uförmige Schwefelsäure-Röhre geleitet. Die Absorption geschah wie bei der Kohlensäure durch Kali; zum Verdrängen des Gases aus dem Apparate wurde Wasserstoffgas angewendet, welches völlig rein und trocken eingeleitet wurde. Der Apparat 2 wurde angewendet:

I. Barometerstand	756,24 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,5°,	
Druck im Manometer	8,75 „
	764,99 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	8,067 Grm.

II. Barometerstand	758,15 Mm.
Temperatur des Zimmers + 3,2°, Druck im Manometer	6,90 „
	765,05 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	8,065 Grm.
III. Barometerstand	761,15 Mm.
Temperatur des Zimmers + 5,2°, Druck im Manometer	3,90 „
	765,05 Mm.
Gewichtszunahme der Kaliapparate	8,070 Grm.

Das Mittel der drei Versuche ist also: 8,0673 Grm.

Wenn wir nun die so gewonnenen Zahlen unter einander vergleichen, so finden wir folgende Verhältnisse, welche uns die specifischen Gewichte der Gase geben, den Sauerstoff als Einheit gesetzt:

Kohlensäure:

1. $\frac{11,7637}{8,5085} = 1,3825.$ 2. $\frac{5,4615}{3,9523} = 1,3819.$

Legt man Regnault's Zahlen zu Grunde, so hat man:

$$\frac{1,52910}{1,10563} = 1,3830.$$

Kohlenoxydgas:

$$\frac{7,4503}{8,5085} = 0,87563.$$

Wrede fand die Dichtigkeit des Kohlenoxydgases z 0,96779, wir haben also:

$$\frac{0,96779}{1,10563} = 0,87533.$$

Schweflige Säure:

$$\frac{8,0673}{3,9523} = 2,04116.$$

Berzelius fand das spec. Gew. zu 2,247.

$$\frac{2,247}{1,10563} = 2,0323.$$

Die Methode ist anwendbar für eine Menge von Gasarten; man kann recht gut sehr grosse Quantitäten auf diese Weise wägen und auch eine grosse Genauigkeit erhalten mit kleinen Quantitäten. Sie lässt sich anwenden auf die Prüfung des Mariotte'schen Gesetzes, namentlich für geringen Druck; eben so zur Bestimmung der Ausdehnungscoëfficienten.

Es ist klar, dass eine Menge von Gasen auf diese Weise ihrer Dichtigkeit nach bestimmt werden könne. Vielleicht wäre es für die Festsetzung der Dichtigkeit des Wasserstoffs eine genauere Methode wie die Wägung. Derselbe muss durch Kupferoxyd verbrannt werden, indem er durch Kohlensäure verdrängt wird.

III.

Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Von

Regnault.

Während des Januars 1848 wurde die Luft in Paris (chemisches Laboratorium des Hrn. Regnault) folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

Datum.	Sauerstoffgehalt.	Datum.	Sauerstoffgehalt.
1.	20,913	17.	20,975
2.	—	18.	20,961
3.	20,934	19.	20,970
4.	20,929	—	20,955
5.	—	20.	20,988
6.	20,901	21.	20,986
7.	20,943	22.	20,968
8.	20,956	23.	20,968
9.	20,981	24.	20,892
10.	20,948	25.	20,939
11.	20,957	—	20,970
12.	20,963	26.	20,936
13.	20,970	27.	20,915
—	20,968	—	20,924
14.	20,952	28.	20,940
— Panthéon	20,953	29.	20,973
15.	20,957	30.	20,958
—	20,986	31.	20,893
16.	20,948	—	20,914.

Die HHrn. Hoeghens und Bérigny, welche sich zu Versailles mit grossem Eifer den meteorologischen Beobachtungen widmen, welche sie von 3 zu 3 Stunden, Tag und Nacht, notiren, haben am 15. Januar zu den Zeiten ihrer Beobachtungen Luft aufgefangen, in Röhren, welche sofort hermetisch verschlossen wurden.

Stunde.			Stunde.		
0.	20,992	20,993	12.	20,936	20,912
3.	20,948		15.	20,998	
6.	20,952		18.	20,954	
9.	20,981		21.	20,887	20,908.

Die Sauerstoffmenge ist constant etwas kleiner als die Zahlen, welche in der letzten Woche des Decembers 1847 gefunden waren *), indessen sind die Zahlen mit einem geringen Fehler behaftet; sie sind um 0,05 zu hoch angegeben in Folge einer kleinen, bei der Analyse übersehenen Unrichtigkeit in der Theilung des Eudiometers.

Man darf diese Schwankungen nicht betrachten als die Grenzen, in denen sich die Atmosphäre verändern kann; darüber müssen Versuche entscheiden, welche mit Luft, aus allen Gegenden der Erdoberfläche gesammelt, angestellt sein müssen.

Compt. rend. XXVI, 155.

IV.

Ueber die Respiration der Thiere.

Von

***V. Regnault* und *J. Reiset*.**

Zweite Abhandlung.

(Compt. rend. XXVI, 17.)

Bei den meisten Versuchen, welche man über die Respiration angestellt hat, setzte man die Thiere in einen abgeschlossenen, mit atmosphärischer Luft gefüllten Raum und bestimmte

*) Dies. Journal, Bd. XLIII, S. 174.

die Veränderung, welche die Luft erlitt während eines mehr oder weniger verlängerten Aufenthaltes des Thieres. In anderen Fällen brachte man die Thiere in einen noch beschränkteren Raum, welchen man mit zwei Gasometern in Verbindung setzte. Das eine der Gasometer enthielt atmosphärische Luft, welche man langsam durch den Respirationsapparat strömen liess; die geathmete Luft sammelte man im zweiten Gasometer. Bei beiden Verfahrungsweisen ist es wesentlich, dass die Luft keine merkbare Veränderung erleide, denn sonst würde die Respiration des Thieres in einer von der irdischen sehr verschiedenen Atmosphäre vor sich gehen. Wenn aber die Luft, welche bestimmt ist geathmet zu werden, nur sehr kleine Veränderungen erleiden darf, so ist es klar, dass das Studium der Respiration unsicher wird, indem es abhängt von der genauen Messung zu kleiner Mengen. Unsere Versuche sind nach einem durchaus anderen Verfahren angestellt worden. Wir haben uns die Bedingung auferlegt, die Thiere sehr lange Zeit in einem abgeschlossenen Raume zu lassen, und zwar mehrere Tage, aber doch so, dass die Zusammensetzung der Luft in dem Apparate immer die normale bliebe und diess durch die Vorrichtungen und das Spiel des Apparats selbst ausgeführt würde. Auf diese Weise wurde durch die Respiration eine beträchtliche Menge Sauerstoff absorbirt und zugleich eine grosse Quantität Kohlensäure entwickelt. Ausserdem konnte durch die Untersuchung der Zusammensetzung der Luft, in welcher das Thier eingeschlossen war, gefunden werden, ob in dem langen Zeitraume des Aufenthaltes des Thieres eine Ausscheidung oder Absorption von Stickstoff stattgefunden habe.

Unser Apparat besteht aus drei wesentlichen Theilen:

1) aus dem Raume, in welchem das Thier eingeschlossen ist;

2) aus dem Kohlensäure-Condensator;

3) aus einem Apparat, welcher fortwährend Sauerstoff in dem Maasse zuführt, in welchem derselbe verzehrt wird.

1. Der Apparat, welcher das Thier enthält, ist durch eine grosse tubulirte Glasglocke gebildet, von etwa 45 Litr. Inhalt. Die untere Oeffnung ist auf eine ringförmige eiserne Scheibe aufgekittet, welche zwei Falze enthält. Die Scheibe hat in der Mitte eine hinreichend grosse kreisrunde Oeffnung, um ein Thier

hineinbringen zu können. Diese Oeffnung wird sofort mit einem Deckel verschlossen, welcher mit einem Mennigekitt bestrichen ist. Die Glocke ist durch einen gläsernen Sturz bedeckt, welcher 50 Centimeter im Durchmesser hat und mit Wasser angefüllt ist, welches man auf einer bestimmten Temperatur erhalten kann. Der Apparat steht auf einem festen Gestelle.

Die obere Oeffnung der Glocke ist mit einer metallenen Fassung versehen, durch welche mehrere kleine Tubulaturen hindurchgehen, deren Anwendung und Zweck angegeben werden soll.

Die erste dieser Tubulaturen setzt die Glocke mit einem Quecksilber-Manometer in Verbindung, welches fortwährend die Spannung der Luft in der Glocke angiebt.

Durch zwei andere Tubulaturen steht die Glocke mit dem Kohlensäure-Condensator in Verbindung.

2. Dieser Kohlensäure-Condensator besteht aus zwei möglichst gleichen Glasgefässen von 3 Litr. Inhalt, von der Form einer Pipette. Diese Gefässe stehen untereinander durch die unteren Tubulaturen mittelst eines langen Kautschukschlauchs von 20 Millimeter Durchmesser, äusserlich mit Leinwand überzogen, in Verbindung.

Die oberen Tubulaturen tragen tubulirte metallische Fassungen, welche mit den beiden Tubulaturen der Glocke durch lange Kautschukschläuche vereinigt sind. Man bringt in diese Gefässe etwa 3 Litr. einer Kalilösung, deren Zusammensetzung man zu Anfang des Versuchs genau kennt.

Beide Pipetten ruhen auf beweglichen Unterlagen, welche in verticaler Richtung bewegt werden können. Setzen wir die erste Pipette A in ihrer möglichst niedrigen Stellung, die zweite B in ihrer möglichst hohen. Die Pipette A wird vollkommen mit der Kalilösung angefüllt, während die Pipette B Luft enthält, welche mit der in der Glocke unmittelbar in Verbindung steht. Wird jetzt eine entgegengesetzte Bewegung gegeben, so sinkt die Pipette B auf ihren tiefsten Punct hinab, und die Pipette A steigt auf den höchsten. Die Kalilauge fliesst aus A in B und treibt die Luft, welche B anfüllt, in die Glocke, nur befreit von der Kohlensäure, die sie enthalten hatte.

Eine gleiche Menge Luft tritt zugleich aus der Glocke in die Pipette A, um dort ihre Kohlensäure zu verlieren. Um diese Kohlensäure-Absorption noch schneller vor sich gehen zu las-

sen, sind beide Pipetten mit offenen Glasröhren angefüllt, deren Wände mit Kalilauge benetzt bleiben, wenn die Pipetten entleert werden, so dass eine sehr grosse absorbirende Oberfläche für die Kohlensäure sich darbietet.

Die abwechselnde Bewegung der Pipetten wird auf eine sehr regelmässige Weise durch eine kleine Maschine unterhalten, welche durch ein Gewicht von 200 Kilogrammen bewegt wird und 18 Stunden geht, ohne aufgezogen zu werden. Die Maschine enthielt einen Windfang, wie die Schlaguhren, welcher die Bewegung der Pipetten regulirte, so dass die Absorption der Kohlensäure so vollkommen wie nur möglich geschah.

Eine der Pipetten schöpfte die Luft aus dem Gipfel der Glocke; die andere dagegen nahm die Luft aus der unteren Gegend, so dass durch das Spiel des Apparats nicht allein die Kohlensäure im Maasse, wie sie sich bildete, absorbirt wurde, sondern sich auch die Luft so im Apparat mischte, dass sie überall eine gleichartige Zusammensetzung erhielt.

3. Der Apparat, welcher bestimmt ist, um fortwährend den Sauerstoff, im Maasse als er durch die Respiration verschwand, zu ersetzen, besteht aus 4 grossen Glasgefässen, in der Form von Ballons, mit zwei Tubulaturen. Zwei dieser Ballons haben 25 Litr., die beiden andern 15 Litr. Inhalt. Die oberen Tubulaturen dieser Ballons tragen metallene Fassungen, mit zwei kleinen Tubulaturen versehen, welche kleine Hähne tragen; die eine derselben steht in Verbindung mit der grossen Glocke, welche das Thier enthält, die andere Tubulatur dient dazu, das Gas einzuführen. Die unteren Tubulaturen des Ballons sind in Kupferfassungen eingekittet, welche in zwei Arme auslaufen. Der eine dieser Arme steht senkrecht, er trägt einen Hahn, durch welchen die Flüssigkeit, die im Ballon enthalten ist, ausfliessen kann, wenn der Ballon mit Sauerstoffgas gefüllt werden soll.

Die Ballons communiciren nicht unmittelbar mit der Glocke; eine kleine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge oder Chlorcalciumlösung befindet sich dazwischen. Man kann aus dem Durchstreichen der Blasen durch die Flasche den Gang der Respiration des Thieres, selbst seine Pulsation beurtheilen.

Will man Sauerstoff in die Ballons einführen, so füllt man sie vorher mit concentrirter Chlorcalciumlösung. Das Gas tritt durch eine der obern Oeffnungen ein, während die Flüssigkeit

durch die untere Tubulatur abfliesst. Man füllt das Gas in den Ballon unter einem etwas stärkeren Druck, als der der äusseren Atmosphäre ist; sodann lässt man es sich mit der äusseren Temperatur in Uebereinstimmung setzen. Sodann lässt man etwas Gas ausströmen, so dass sich die Elasticität desselben in dem Ballon mit der der Atmosphäre gleich kommt. Bevor ein Versuch beginnt, hat man vorläufig die 4 Ballons mit Sauerstoff gefüllt. In den Kohlensäure-Condensator hat man ein bekanntes Gewicht an Kalilauge gebracht, deren Kohlensäure-Gehalt vorher genau bestimmt ist. Sodann bringt man das Thier in die Glocke und setzt den untern Deckel auf, ohne denselben bereits fest zu schliessen. Mit einer kräftigen Luftpumpe bringt man einen starken Luftstrom durch den Apparat hervor, um vor Beginn des Versuches denselben von aller verdorbenen Luft zu befreien. Das Wasser, welches die Glocke umgiebt, hat anfangs eine etwas höhere Temperatur als die umgebende Luft, so dass sich dieselbe während des ganzen Versuchs nur wenig ändert, indem der Wärmeverlust durch die Wärme des Thieres ersetzt wird. Man kann übrigens sehr leicht die Temperatur stationär erhalten.

Sowie Alles auf diese Weise angeordnet ist, schliesst man die Glocke, notirt Temperatur und Barometerstand und setzt den Kohlensäure-Condensator in Bewegung.

Der Einfachheit wegen wollen wir annehmen, die Respiration des Thieres bestände allein in einer Absorption des Sauerstoffs und Aushauchung von Kohlensäure, so ist klar, dass im Maasse der Sauerstoff in der Glocke absorbirt wird und Kohlensäure gebildet wird, die sich in der Kalilauge auflöst, die Elasticität des Gases in der Glocke sich mindern wird. Steht die Glocke mit einem Gefäss in Verbindung, welches Sauerstoffgas enthält, so wird das verschwundene Gas durch eine gleiche Menge Sauerstoff ersetzt werden, wenn man durch die Röhre *ab* fortwährend Chlorcalciumlösung in solcher Menge fliessen lässt, dass die Elasticität des Gases in der Kugel gleich der der Atmosphäre bleibt. Dieser Zufluss geschieht von selbst, ohne dass man genöthigt wäre, darauf zu achten, und zwar durch folgende Vorrichtung: Man kittet an die Röhre *ab* des Sauerstoffgefässes eine bleierne Röhre, welche mit einem höher gestellten Gefässe communicirt, das mit concentrirter Chlorcalciumlösung angefüllt

ist. Durch eine besondere Vorrichtung wird das Niveau dieser Flüssigkeit constant erhalten. Im Maasse, dass das Gas in dem Sauerstoffapparate sich vermindert, sinkt auch die Flüssigkeits-Säule in der Röhre *ab;* die in der Röhre enthaltene Luft vermindert ihre Elasticität, und in Folge dessen fliesst die Chlorcalciumlösung in die Kugel hinab. Auf diese Weise kann die Spannung des Gases sehr leicht auf äusserst geringe Schwankungen beschränkt werden.

Man lässt das Thier so lange in der Glocke, bis es 100—150 Litr. Sauerstoff verzehrt hat. Ein Hund, den wir zu unseren Versuchen benutzten, brauchte hierzu 15—20 Stunden. Die Kaninchen, Hühner, Enten und andere Thiere blieben 2, 3, auch 4 Tage im Apparat. Blieben die Thiere nicht länger als 24 Stunden im Apparat, so erhielten sie keine Nahrung; blieben sie längere Zeit darin, so erhielten sie ihr gewohntes Futter, welches mit unter die Glocke gebracht wurde. Alle Thiere, mit denen wir den Versuch anstellten, blieben völlig wohl und nahmen ihre Nahrung wie unter den gewöhnlichen Umständen. Bei den meisten Thieren, welche eine nicht sehr grosse Menge Sauerstoff brauchen, ist es sehr leicht, den Apparat auch in der Nacht sich selbst zu überlassen; bei den Hunden war die Beaufsichtigung etwas mühsamer, da man alle 4—5 Stunden den Sauerstoffbehälter wechseln musste.

Wenn das Thier die Sauerstoffmenge verzehrt hatte, welche ihm bestimmt war, wurde der Versuch unterbrochen. Aus dem letzten Sauerstoffreservoir, welches noch etwas Gas enthält, lässt man diess ganz und gar in die Glocke treten, so dass darin ein geringer Ueberschuss an Druck entsteht. Die Temperatur des Wassers in der Glashülle wird auf die ursprüngliche bei Anfang des Versuchs zurückgebracht, der Barometerstand wird beobachtet. Man sucht zu Ende des Versuchs einen Druck zu erhalten, dem gleich, welcher zu Anfang des Versuchs stattfand; diess ist sehr leicht zu erhalten, wenn im Apparat ein etwas höherer Druck stattfindet und der verzehrte Sauerstoff nicht wieder ersetzt wird. Durch die Respiration verschwindet fortwährend die Pression; man unterbricht den Versuch, sowie der Druck im Apparate derselbe ist wie der in der Atmosphäre.

Im Augenblick, wo der Kohlensäure-Condensator angehalten wird, sammelt man etwas Gas aus dem Innern der Glocke

mit Hülfe eines manometrischen Apparats, ähnlich dem, welcher benutzt wurde zu der eudiometrischen Untersuchung. Wenn während der Respiration nur Sauerstoff absorbirt und nur Kohlensäure ausgehaucht wird, so ist klar, dass nach Beendigung des Versuchs die Luft dieselbe Zusammensetzung haben muss wie vor demselben. Hatte eine Stickstoffaushauchung stattgefunden, so musste weniger Sauerstoff gefunden werden; der Aufenthalt der Thiere im Apparate von mehreren Tagen, ohne dass diese dabei belästigt werden, beweist, dass die von manchen Physikern angegebene Stickstoffaushauchung nicht stattfinden kann, denn sonst hätte sie nothwendig in weniger Zeit asphyktisch werden müssen. Die Gasanalyse selbst löst diese Frage auf das Bestimmteste.

Die Analyse wurde in dem früher beschriebenen Eudiometer angestellt; durch Kali wurde die kleine Menge Kohlensäure absorbirt, welche die Luft immer enthielt; sodann fügt man ein gewisses Quantum Knallgas hinzu, welches durch die Zerlegung des Wassers mittelst der Säule erhalten wird. Nach der Detonation hat das ursprüngliche Volumen des Gases zuweilen keine Aenderung erlitten; zuweilen verbrennt eine gewisse Menge Wasserstoff und Kohlenwasserstoff; im letztern Falle lässt man die gebildete Kohlensäure durch Kali absorbiren; sodann wird die Menge des Sauerstoffs auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass fast stets eine kleine Menge Stickstoff ausgeschieden wird; sie ist indessen sehr gering und übersteigt selten den hundertsten Theil des aufgenommenen Sauerstoffs; meist ist sie noch geringer. Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgas finden sich in sehr kleiner Quantität. Nur bei dem Hunde fanden wir eine beträchtliche Menge von Wasserstoff; derselbe hatte ziemlich 2 Litr. entwickelt. Dieser Versuch fand jedoch in einer Unregelmässigkeit statt. Unmittelbar vorher, ehe das Thier in den Apparat gebracht wurde, hatte es die doppelte Ration Fleisch erhalten; es brach zu mehrern Malen das Genossene aus, verschlang es jedoch gleich darauf wieder. Der Versuch wurde in gewohnter Weise fortgesetzt; nach einigen Stunden schien das Thier wieder ganz wohl zu sein. Die beträchtliche Entwickelung von Wasserstoff, welche wir hierbei gefunden haben, macht es sehr wahrscheinlich, dass während der Verdauung sich eine beträchtliche Menge dieses Gases entwickelt,

welches im thierischen Organismus sogleich wieder unter Einfluss der Fermente oder der Membrane verbrennt. Einige Chemiker haben bereits die Gegenwart von Wasserstoffgas in dem Darmcanal nachgewiesen.

Die Menge des während der Respiration verschwundenen Sauerstoffs ist uns bekannt; die Menge der erzeugten Kohlensäure ergiebt sich durch die Analyse des kaustischen Kali's. Man kann daher mit Sicherheit das Verhältniss der verschwundenen Sauerstoff-Menge gegen die gebildete Kohlensäure-Menge feststellen.

Es sollen hier nur einige Versuche mitgetheilt werden, die eine Vorstellung unserer Arbeit geben werden*).

1. Versuch.

Junger, ausgewachsener Hund, 6390 Grm. Gew.

Dauer des Versuchs	24 St. 30 M.
verzehrter Sauerstoff	182,288 Grm.
gebildete Kohlensäure	185,961 „
darin enthaltener Sauerstoff	135,244 „
entwickelter Stickstoff	0,182 „

Auf 100 Gewichtstheile Sauerstoff berechnet:

Sauerstoff in der Kohlensäure	74,191 Grm.
„ in andere Verbindungen eingetreten	25,809 „
entwickelter Stickstoff	0,0549 „
in einer Stunde absorbirter Sauerstoff	7,44 „

2. Versuch.

Dauer des Versuchs	22 St. 15 M.
verzehrter Sauerstoff	182,381 Grm.
gebildete Kohlensäure	188,052 „
Sauerstoff in dieser	136,763 „
entwickelter Stickstoff	0,624 „

*) Die sehr ausführliche und umfassende Arbeit wird in kurzer Zeit in den *Annales de Chimie et de Physique* erscheinen. Ihr grosser Umfang hat uns genöthigt, uns auf den kurzen Auszug in den *Compt. rend.* zu beschränken. D. Red.

Auf 100 Th. des verschwundenen Sauerstoffs berechnet:

Sauerstoff in der Kohlensäure	74,987 Grm.
anderweitig verzehrter Sauerstoff	25,013 „
entwickelter Stickstoff	0,342 „
Sauerstoff in einer Stunde absorbirt	8,196 „

3. Versuch.

Dauer des Versuchs	21 St. 15 M.
verzehrter Sauerstoff	146,479 Grm.
gebildete Kohlensäure	150,406 „
darin enthaltener Sauerstoff	109,386 „
entwickelter Stickstoff	1,015 „

Auf 100 Th. Sauerstoff berechnet:

Sauerstoff in der Kohlensäure	74,677 Grm.
anderweitig verzehrter Sauerstoff	25,323 „
ausgehauchter Stickstoff	0,693 „
in einer Stunde verzehrter Sauerstoff	6,893 „

4. Versuch.

Ein anderer, älterer Hund, 6213 Grm. wiegend.

Dauer des Versuchs	27 St.
verzehrter Sauerstoff	170,520 Grm.
erzeugte Kohlensäure	173,472 „
darin enthaltener Sauerstoff	126,161 „
entwickelter Stickstoff	0,530 „

Die Sauerstoffmenge = 100 gesetzt:

Sauerstoff in der Kohlensäure	73,986 Grm.
anderweitig verbrauchter Sauerstoff	26,014 „
entwickelter Stickstoff	0,311 „
Sauerstoff in einer Stunde verzehrt	6,315 „

5. Versuch.

Kaninchen, 2755 Grm.

Dauer des Versuchs	42 St. 45 M.
verzehrter Sauerstoff	116,291 Grm.
erzeugte Kohlensäure	146,490 „
darin enthaltener Sauerstoff	106,538 „
entwickelter Stickstoff	0,577 „

Daraus folgt für den Sauerstoff = 100:

Sauerstoff in der Kohlensäure	91,613 Grm.
„ anderweitig verzehrt	8,387 „
ausgehauchter Stickstoff	0,495 „
während einer Stunde verzehrter Sauerstoff	2,720 „

6. Versuch.

Huhn, 1280 Grm.

Dauer des Versuchs	63 St.
verzehrter Sauerstoff	85,423 Grm.
erzeugte Kohlensäure	107,232 „
darin enthaltener Sauerstoff	77,987 „
entwickelter Stickstoff	1,251 „

Auf 100 Th. Sauerstoff reducirt:

Sauerstoff in der Kohlensäure	91,295 Grm.
anderweitig verbrauchter Sauerstoff	8,705 „
entwickelter Stickstoff	1,464 „

Mit demselben Apparate haben wir Versuche angestellt über die Respiration in einer an Sauerstoff reichen Atmosphäre. Derselbe Hund, welcher zu den drei ersten Versuchen gedient hatte, wurde in eine Atmosphäre gebracht, welche 47 p. C. Sauerstoff enthielt.

Dauer des Versuchs	21 St.
verzehrter Sauerstoff	168,350 Grm.
erzeugte Kohlensäure	178,425 „
darin enthaltener Sauerstoff	129,763 „
entwickelter Stickstoff	0,3276 „

Auf 100 Th. Sauerstoff berechnet:

Sauerstoff in der Kohlensäure	77,079 Grm.
„ in andere Verbindungen übergegangen	22,921 „
entwickelter Stickstoff	0,195 „
Menge des in einer Stunde absorbirten Sauerstoffs	8,012 „

Atmosphäre mit 60 p. C. Sauerstoff:

Dauer des Versuchs	22 St. 40 M.

verzehrter Sauerstoff	147,454	Grm.
erzeugte Kohlensäure	152,359	„
darin enthaltener Sauerstoff	110,806	„
entwickelter Stickstoff	0,436	„

Auf 100 Th. Sauerstoff:

Sauerstoff in der Kohlensäure	75,146	Grm.
anderweitig verbrauchter Sauerstoff	24,854	„
entwickelter Stickstoff	0,296	„
Sauerstoffmenge, in einer Stunde verzehrt	6,507	„

Die Respiration des Thieres hat sich also nicht wesentlich geändert, obwohl es in einer so sauerstoffreichen Atmosphäre sich befand. Das Thier scheint keine Gesundheitsstörung zu erleiden.

Wir haben kleinere Thiere, Vögel, in reinem Sauerstoff athmen lassen; die Producte unterschieden sich nicht wesentlich von denen, welche sich sonst erzeugen.

Wir haben Thiere in eine Luft gesetzt, welche aus 21 Vol. Sauerstoff und 79 Vol. Wasserstoff bestand; die Respiration verlief hierbei fast normal.

V.

Ueber die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergange in den Harn erleiden.

Ueber diesen Gegenstand ist von Wöhler und Frerichs der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen eine Abhandlung vorgelegt worden, die wir im Auszuge (Nachrichten v. d. G. A. Universität und der Königl. Ges. der Wissenschaften, Nro. 5. 1848) hier mittheilen.

Die Veränderungen, sagen die Verff., welche in den lebenden Organismus eingeführte Substanzen von genau gekannter Constitution bei ihrem Uebergange in den Harn erleiden, sind für die Physiologie, insbesondere für die Lehre vom Stoffwechsel, von

grossem Interesse, da man hoffen darf, durch dieselben die chemischen Vorgänge, welche im Organismus, namentlich im Blute bei der Stoffmetamorphose stattfinden, genauer kennen zu lernen. Um auf diesem Wege zu allgemeineren Resultaten zu gelangen, sind natürlicherweise grosse Reihen von Untersuchungen nöthig, deren Anstellung mit grossem Aufwand von Zeit und mit ganz eigenthümlichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die hier folgenden Mittheilungen sind Beiträge der Art, die vorläufig als einfache Thatsachen gelten mögen.

Die Art, wie diese Versuche angestellt wurden, bestand darin, dass den Thieren, meist Hunden, die Substanzen entweder mit dem Futter gereicht, oder durch eine elastische Röhre in den Magen eingeführt wurden, worauf man die Thiere in einen mit Blech ausgeschlagenen Kasten brachte, dessen durchbohrter, mit einem Trichter versehener Boden ein vollständiges Aufsammeln des gelassenen Harns gestattete. Die Stoffe, mit denen Versuche angestellt wurden und deren Wirkungsweise auf den Organismus man gleichzeitig mit Sorgfalt zu beobachten suchte, waren folgende:

1. *Spirige Säure* (salicylige Säure). Diese, mit der Benzoësäure isomere Substanz Hunden zu wiederholten Malen in Gaben von ½ bis 4 Grammen eingegeben, wirkte stark reizend auf die Schleimhäute, ist indess nicht giftig. Die Thiere, die anfangs unruhig waren und Schaum aus dem Munde verloren, erholten sich bald vollständig wieder.

Im Harne liessen sich niemals Spuren von Hippursäure nachweisen. Derselbe enthielt immer, es mochten grosse oder kleine Dosen angewandt sein, unveränderte spirige Säure, kenntlich an der intensiv violetten Färbung, welche der Harn auf Zusatz von Eisenchlorid annahm. —

Spirsäure, in welche die spirige Säure sich hätte umwandeln können, wurde vergebens gesucht.

2. *Blausäurefreies Bittermandelöl.* Ueber die Wirkung desselben auf den thierischen Organismus sind die Angaben verschieden. Robiquet fand es unschädlich; Vogel dagegen beobachtete giftige Wirkungen. Auch Pereira, welcher damit eine Reihe von Versuchen anstellte, sah rasch tödtlich werdende Vergiftungserscheinungen eintreten. Nach 4 Tropfen eines drei Mal rectificirten Bittermandelöls wurden Kaninchen betäubt, fingen

an schnell und mühsam zu respiriren, erholten sich jedoch allmählig wieder.

Die Versuche, welche von uns mit vollkommen blausäurefreiem Bittermandelöl bei Hunden und Kaninchen vorgenommen wurden, erwiesen mit Bestimmtheit dessen völlige Unschädlichkeit. Zwei Grammen, einem kleinen Hunde beigebracht, reizten zwar, wie alle ätherischen Oele, die Schleimhäute, mit welchen sie in Berührung kamen, erregten Speichelfluss und Schäumen des Mundes, bewirkten indess keine Erscheinungen von Vergiftung. Die Thiere tranken viel Wasser und waren sodann munter wie zuvor. Der Harn, welchen sie nachher liessen, war stark sauer, beim Abdampfen desselben bildeten sich Wölkchen, die hauptsächlich aus Quadratoctaëdern von oxalsaurem Kalk bestanden. Die concentrirte Flüssigkeit liess auf Zusatz von Salzsäure eine grosse Menge von Hippursäure fallen.

Das Bittermandelöl verwandelt sich hiernach im thierischen Organismus durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff in Benzoësäure, welche ihrerseits die Umwandlung in Hippursäure erleidet.

Die giftigen Wirkungen, welche frühere Beobachter sahen, müssen aus einer Verunreinigung des Oels mit Blausäure erklärt werden.

3. *Amygdalin.* Dieses wirkte, wie auch schon frühere, von Buchner angestellte Versuche ergaben, nicht giftig. Es muss sich also im lebenden Körper kein Stoff vorfinden, welcher die Stelle des sogen. Emulsins vertreten kann. Nur zwei Mal, wo bedeutende Gaben einem Hunde gereicht waren, das eine Mal einem jungen Hunde 3 Grm., das andere Mal einem älteren, ausgewachsenen Thiere 5 Grm., liessen sich folgende auffallende Erscheinungen wahrnehmen. Die Thiere, die anfangs munter wie zuvor waren, wurden sehr krank; sie erbrachen sich, die Respiration wurde langsam und schnarchend, die Extremitäten erschienen vollständig gelähmt.

Diese Erscheinungen hielten 6—8 Stunden unverändert an, darauf erholten sich die Thiere allmählig aus ihrer Betäubung und waren bald wieder gesund. Wahrscheinlich hat hier eine langsam fortschreitende Umsetzung wenigstens eines Theils des eingegebenen Amygdalins stattgefunden. Die Symptome, welche die Thiere darboten, waren die einer Blausäurevergiftung, welche sich

nur dadurch auszeichnete, dass die Vergiftungszufälle lange Zeit auf gleicher Höhe blieben, ohne den Tod zu veranlassen. Die Speisen, welche die Thiere genossen hatten, konnten nicht die Ursache dieses abweichenden Verhaltens sein: der eine Hund hatte vorher gar nichts genossen, der andere, wie gewöhnlich, grobes Brod. Der Athem hatte in beiden Fällen einen deutlichen Geruch nach Blausäure. Im Harn wurde auf Zusatz von Mandelemulsin derselbe Geruch noch stärker wahrgenommen, es musste also ein Theil des Amygdalins unverändert durch die Nieren abgeschieden sein. Hippursäure war in demselben nicht aufzufinden.

In den übrigen Fällen, wo ebenfalls starke Dosen von Amygdalin gegeben waren, traten weder Zufälle von Vergiftung ein, noch liess sich ein Blausäuregeruch bemerken. Im Harn konnte kein Amygdalin nachgewiesen werden, auch wurde Hippursäure vergeblich gesucht.

4. *Benzoeäther*, einem Hunde zu 2 Grm. in den Magen eingespritzt, bewirkte unzweideutige Zeichen eines starken Rausches. Das Thier fiel um, lag einige Augenblicke völlig betäubt, stand dann auf und schwankte umher, bald auf die eine, bald auf die andere Seite fallend. Nach 10 Minuten war Alles vorüber.

Der später gelassene Harn war stark sauer. Ein Theil wurde bis zur Sirupsconsistenz abdestillirt. In dem Destillat, welches viel kohlensaures Ammoniak enthielt, war kein Benzoeäther vorhanden. Ein anderer Theil, eingeengt und mit Salzsäure versetzt, liess eine nicht unbedeutende Menge von Hippursäure fallen.

Die Benzoesäure des Benzoeäthers hatte sich also in Hippursäure verwandelt, während das Aethyloxyd im Organismus verschwunden war.

5. *Peruvianischer Balsam.* Einem Hunde gegeben, veranlasste diese Substanz ebenfalls die Bildung von Hippursäure durch ihren Gehalt an Zimmtsäure. Mit Salzsäure erhitzt, nahm der Harn eine blutrothe Färbung an. Es geht also noch ein anderer Stoff mit in den Harn über, was für die medicinische Anwendung dieses Balsams bei Krankheiten der Harnwerkzeuge von einigem Interesse ist.

6. *Gerbsäure.* Reine Gerbsäure wurde einem Hunde zu

½ Grm. gegeben und damit allmählig bis auf 6 Grm. gestiegen. Das Thier blieb gesund, jedoch hörten die Stuhlentleerungen allmählig auf, obgleich der Appetit derselbe blieb. Der gelassene Harn hatte anfangs die normal gelbe Farbe, später wurde er dunkler, intensiv braun, bis er zuletzt braunschwarz und vollkommen undurchsichtig entleert wurde.

Mit Eisenoxydsalzen gab der braune Harn einen schwarzblauen Niederschlag, durch Leimsolution wurde er dagegen nicht gefällt. Die Gerbsäure hatte sich also in Gallussäure verwandelt. Eisenoxydulsalze bewirkten ebenfalls eine blauschwarze Fällung, wodurch die Gegenwart von Pyrogallsäure sich kund gab. Die Leichtigkeit, mit welcher die letztere bei Gegenwart von Ammoniak (der Harn reagirte alkalisch) sich in huminartige Körper umsetzt, erklärt die Entstehung der schwarzbraunen Farbe, welche der zuletzt gelassene Harn hatte. Bemerkenswerth ist, dass der Harn, obgleich keine Gerbsäure mehr gegeben wurde, noch drei Tage lang dunkel gefärbt erschien und auf Eisensalze reagirte.

Die Gerbsäure verwandelt sich also bei ihrem Durchgange durch den thierischen Organismus in Gallussäure, Pyrogallsäure und huminartige Stoffe.

7. *Harnsaure Salze und Allantoïn.* Diese wurden besonders in der Absicht versucht, um über das Verhältniss der Harnsäure zum Harnstoff Aufklärung zu erhalten, namentlich um die Frage zu entscheiden: ob die Harnsäure im lebenden Organismus in derselben Weise, wie es z. B. durch Bleisuperoxyd sich ausführen lässt, in Harnstoff, Oxalsäure und Allantoïn umgewandelt wird.

Man hat das Letztere zwar häufig angenommen und Theorien über die Entstehung der Oxalatsteine darauf gegründet; allein thatsächliche Beweise für diese Annahme fehlen gänzlich. Denn die Umwandlung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd lehrt zwar die Möglichkeit eines solchen Vorganges, beweist indess keineswegs die Wirklichkeit desselben im lebenden Organismus.

Um über die etwaige Bildung des Harnstoffs aus der Harnsäure Aufschluss zu erhalten, wurde, da die Zunahme des Harnstoffs um einige Grammen im Hunde - und Menschenharn schwer mit Bestimmtheit sich nachweisen lässt, einem Kaninchen, des-

sen Harn vorher wiederholt untersucht war, 2½ Grm. harnsauren Kali's gegeben. Der Harnstoff, dessen Menge früher sehr gering, oft kaum nachweislich war, wurde jetzt in beträchtlicher Quantität aufgefunden. Die Menge desselben war wenigstens verfünffacht. Dieser Versuch wurde 4 Mal mit demselben Resultate wiederholt. Sodann wurde einem Hunde eine Lösung von 1,5 Grm. harnsauren Ammoniaks in die Jugularvene eingespritzt. Im Harn zeigte sich kein harnsaures Sediment, wohl aber fanden sich zahlreiche Krystalle von oxalsaurem Kalk.

Ein Mensch, welcher Abends 4 Grm. harnsaures Ammoniak einnahm, liess am andern Morgen einen Harn von 1032 spec. Gewicht, aus welchem sich ein grauweisses Sediment absetzte. Dasselbe bestand der Hauptsache nach aus oxalsaurem Kalk, dem eine geringe Menge harnsaures Ammoniak beigemengt war. Bei einem andern Versuche, wo 4,5 Grm. harnsaures Ammoniak eingenommen wurden, bildete sich ebenfalls ein Sediment, welches aus oxalsaurem Kalk und einzelnen Epitheliallamellen bestand. Auch dieser Harn hatte ein sehr hohes spec. Gewicht und enthielt viel Harnstoff.

Von den Zersetzungsproducten der Harnsäure waren somit zwei, die Oxalsäure und der Harnstoff, nachgewiesen; das dritte, das Allantoïn, wurde vergeblich gesucht. Es wurden daher einem Menschen 4 Grm. Allantoïn eingegeben, um dessen etwaige Umsetzungsproducte kennen zu lernen. Die Erwartung, dasselbe werde sich wie beim Erhitzen mit Kalilauge in oxalsaures Ammoniak umwandeln, fand sich nicht bestätigt. Es liess sich im Harn keine Oxalsäure auffinden, auch war das Allantoïn nicht als solches vorhanden. Ein anderer Versuch, wobei 6 Grm. Allantoïn eingenommen wurden, führte eben so wenig zu einem Resultate.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass die Harnsäure im lebenden Organismus sich in ähnlicher Weise umsetzt, wie es ausserhalb demselben durch Bleisuperoxyd bewerkstelligt werden kann, dass sich hierbei Harnstoff und Oxalsäure bilden, wahrscheinlich auch Allantoïn, dessen Gegenwart indess nicht nachgewiesen werden konnte, weil die Producte seiner weiteren Umwandlung nicht bekannt sind.

Es ist diese Thatsache von mehrfachem Interesse. Einestheils wird uns nämlich das entgegengesetzte Verhalten des Harn-

stoffs und der Harnsäure, das Zurücktreten des Harnstoffs bei vorwiegender Harnsäure im Fieberharn und das umgekehrte Verhältniss im normalen Harn verständlich, anderntheils wirft dieselbe Licht auf die Bildungsweise der Oxalatsteine, welche sich als eine Oxydation der Umwandlungsproducte der Harnsäure darstellt. Die Anhaltspuncte, welche hierdurch die Therapeutik gewinnt, ergeben sich von selbst.

8. *Rhodankalium (Schwefelcyankalium).* Diese Verbindung, wie auch die folgende, wurde hauptsächlich deshalb versucht, um über das Verhalten des Schwefels in derselben Aufschluss zu gewinnen und vielleicht der noch räthselhaften Entstehungsweise des schwefelreichen Cystins auf die Spur zu kommen.

Das Rhodankalium liess sich, selbst wenn es in sehr geringer Menge gegeben wurde, constant als solches im Harn wiederfinden. Auch bei grösseren Gaben zeigte es nicht die giftigen Wirkungen, die bei früheren Versuchen von Anderen beobachtet wurden. Es schien jedoch alsdann die Thätigkeit des Rückenmarks stark herabzustimmen. Ein Hund, welchem 5 Grm. Rhodankalium eingegeben waren, wurde kreuzlahm; im Harn desselben liessen sich Samenfäden in grosser Menge nachweisen. Anatomische Veränderungen des Rückenmarks, welche hiernach vermuthet wurden, konnten bei der Obduction nicht aufgefunden werden. Blos die Meningen erschienen im Lumbartheil der Medulla hyperämisch.

9. *Rhodallin (Senfölammoniak).* Es zeigte eben so wenig, wie Rhodankalium, giftige Eigenschaften. Im Harn fand sich constant Schwefelcyanammonium. Diese Umsetzung wurde bei Kaninchen, Hunden und bei Menschen zu oft wiederholten Malen beobachtet.

Das Senföl wird also im lebenden Organismus in ähnlicher Weise zerlegt, wie durch Erhitzen mit Natronkalk, nach der Entdeckung von Wertheim*).

Was aus dem Allyl wurde, konnte nicht nachgewiesen werden. Zur Entstehung von Knoblauchöl giebt dasselbe keine Veranlassung; weder im Athem, noch im Harn der Thiere und Menschen, die Senfölammoniak eingenommen hatten, wurde der

*) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 207.

penetrante Geruch, welcher das Schwefelallyl oder das Allyloxyd auszeichnet, wahrgenommen.

Im Menschen erzeugten mässige Gaben von Rhodallin Aufregung des Nervensystems, Schlaflosigkeit, Herzklopfen u. s. w. Die Verdauungsorgane wurden durch dasselbe in keiner Weise belästigt. Ein Versuch mit demselben bei einem Wechselfieberkranken führte zu keinem Resultate. Acht Gaben zu 1 Gran in der Apyrexie gereicht, vermochten nicht, die Wiederkehr des Fieberanfalls zu verhindern.

10. *Chinon.* Diese Substanz besitzt nicht die giftigen Wirkungen, welche man nach ihrem heftigen Geruch und ihrer Wirkung auf die lebende Haut hätte vermuthen können. 0,5 Grm. einem Hunde gegeben, liessen gar keine Wirkungen wahrnehmen; eben so wenig eine grössere Gabe von beiläufig 1 Grm. Es war nicht im Harn zu finden und es war nicht auszumitteln, was aus ihm geworden war.

11. *Anilin.* Es wirkt ebenfalls nicht giftig; im Harn wurde es nicht wiedergefunden.

12. *Carbolsäure.* Diese im Castoreum vorkommende und dessen eigenthümlichen Geruch bedingende Substanz zeigte sehr giftige Eigenschaften. Kaninchen, Meerschweinchen und Hunde, denen einige Tropfen desselben, mit Wasser verdünnt, gegeben wurden, starben constant unter Convulsionen nach Verlauf von höchstens einer Viertelstunde. Die Obduction ergab in keinem dieser Fälle beträchtliche anatomische Läsionen, aus welchen der Tod hätte erklärt werden können.

Es ist möglich, dass das Castoreum einen Theil seiner medicinischen Wirksamkeit den kleinen Mengen von Carbolsäure verdankt, die es enthält. Leider ist es kaum möglich, auf experimentellem Wege bei hysterischen Individuen hierüber sicheren Aufschluss zu erhalten. Die wenigen Versuche, die gemacht wurden, hatten günstigen Erfolg. Jedoch befinden sich, wie es bekannt ist, Hysterische nach jedem neuen Mittel besser.

Jedenfalls ist es sehr wünschenswerth, dass hierüber eine grosse Reihe von Versuchen angestellt werden; für das kostbare Castoreum liesse sich vielleicht ein sehr billiges Surrogat auf diesem Wege gewinnen *).

*) Vergl. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 360.

13. *Alloxantin*, in grosser Menge, zu 5—6 Grm., von Menschen eingenommen, fand sich als solches im Harn nicht wieder. Auch Alloxan konnte nicht nachgewiesen werden. Der Harn war sehr reich an Harnstoff; eine Umwandlung des Alloxantins in diese Substanz ist daher mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

14. *Harnstoff*, einem Menschen zu 3 Grm. gegeben, verwandelte sich nicht, wie erwartet wurde, in kohlensaures Ammoniak. Der Harn blieb sauer wie zuvor. Der Harnstoff wurde wohl als solcher wieder ausgeschieden.

15. *Phosphorige Säure und Arseniksäure.* Bereits im Jahre 1844 wurden von Weigel und Krug*) Versuche angestellt über die Wirkungen, welche die mit phosphoriger Säure oder Arseniksäure verunreinigte Phosphorsäure im thierischen Körper, namentlich in der Magenschleimhaut hervorbringt. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen, welche an Kaninchen gemacht wurden, bestanden der Hauptsache nach darin, dass die reine Phosphorsäure in mässigen Gaben den Magen in keiner Weise angreife, dass dagegen die mit phosphoriger Säure verunreinigte brandige Geschwüre der Magenschleimhaut erzeuge, die mit Arseniksäure vermengte aber schon bei sehr geringer Menge von Arseniksäure ($\frac{1}{12}$ Grn.) als tödtliches Gift wirke.

Das häufige Vorkommen der erwähnten Verunreinigungen in der officinellen Phosphorsäure, so wie die eigenthümlichen Krankheitserscheinungen, zu welchen die Phosphorpräparate, insbesondere die phosphorige Säure, in den Zündholzfabriken seit einigen Jahren Veranlassung gaben, liessen den Gegenstand wichtig genug erscheinen, um ihn einer nochmaligen Prüfung zu unterwerfen.

Die hier beschriebenen Versuche wurden, um zu einfachen Resultaten zu gelangen, mit durchaus reinen, zu diesem Zwecke dargestellten Präparaten angestellt.

Versuche mit Arseniksäure. A. Einem halb erwachsenen Kaninchen wurden gegen 2 Grm. einer verdünnten Lösung von reiner Arseniksäure in den Magen gebracht. Dasselbe befand sich während 2 Stunden vollkommen wohl; am andern Morgen

*) Vergl. Casper's Wochenschrift f. Medicin 1844, Nro. 28. Archiv der Pharmac. Oct. 1845.

wurde es todt gefunden. Harn und Excremente waren in reichlicher Menge abgegangen. Bei der Obduction zeigte sich der Magen in seiner Textur unverändert, nur an einzelnen beschränkten Stellen fand sich eine leichte Gefässinjection. In den dünnen Gedärmen war ebenfalls nichts Abnormes wahrzunehmen, in den dicken dagegen erschienen die Fäcalstoffe dünnflüssig, die Schleimhaut war intensiv geröthet.

B. Ein junger Hund erhielt gegen 3 Grm. derselben Lösung. Das Thier verhielt sich anfangs ruhig, fing sodann an zu brechen und entleerte auf diese Weise einen, jedoch nicht sehr beträchtlichen Theil der eingegebenen Arseniksäure. Hierauf erholte es sich wieder und zeigte sich während zwei Stunden munter. Ueber Nacht war es jedoch gestorben. Durchfall hatte sich auch in diesem Falle eingestellt.

Der Magen war auch hier nur an wenigen circumscripten Stellen seiner Schleimhaut leicht geröthet. Der Dünndarm war mit einer weissen schleimigen Schicht, die unter dem Mikroskop nur Cylinderepithelien wahrnehmen liess, bedeckt. Der Dickdarm erschien vollkommen leer, die Schleimhaut desselben war stark geröthet.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Arseniksäure zwar giftig ist, jedoch weniger intensiv wirkt, als die arsenige Säure. Die bisherige Ansicht, welche der Arseniksäure heftigere Wirkungen zuschrieb, findet also nicht ihre Bestätigung.

Ausserdem unterscheidet sich die Wirkungsweise der Arseniksäure qualitativ in manchen Puncten von der der arsenigen Säure. Die erstere zeigt weniger örtlich reizende und ätzende Eigenschaften, ihre Wirkungen treten langsamer ein und werden zum Theil warscheinlich bedingt durch eine im Darmcanale vor sich gehende Reduction der Arseniksäure zu arseniger Säure. Hierfür spricht besonders der Umstand, dass die Erscheinungen der localen Reizung sich im untersten Theil des Intestinaltractus einstellten, während der obere Theil, mit dem das Gift zunächst in Berührung kam, davon verschont blieb. Leider war die Menge des Harns in der Harnblase zu gering, als dass sich die Gegenwart von arseniger Säure (und nicht von Arseniksäure) hätte nachweisen lassen.

Versuch mit arseniksaurer Kalkerde ($\dot{C}a_3 \ddot{\dot{A}}s$). Das häufige Vorkommen dieser Substanz in manchen Mineralwäs-

sern und die deshalb von manchen Seiten her laut gewordenen Befürchtungen liessen eine Prüfung der Wirkungsweise derselben auf den lebenden Organismus wünschenswerth erscheinen.

3 Grm. reiner arseniksaurer Kalkerde wurden einem erwachsenen Hunde eingegeben. Er blieb anfangs ruhig und liess nach zwei Stunden noch keine deutlichen Symptome von Kranksein wahrnehmen. Am andern Morgen war er jedoch gestorben. Dünnflüssige Fäcalstoffe waren auch in diesem Falle abgegangen.

Im Magen, welcher gegen 20 Grm. schleimiger, schwach sauer reagirender, von Galle gelb gefärbter Flüssigkeit enthielt, waren zahlreiche stark injicirte Stellen sichtbar; hin und wieder zeigten sich auch linsengrosse Ekchymosen. Im ganzen Darmtractus erschien die Schleimhaut geröthet, jedoch nirgend brandig zerstört.

Der arseniksaure Kalk äussert also, *in grösseren Gaben* wenigstens, giftige Wirkungen, wahrscheinlich aber nur in Folge vorhergehender Zersetzung. Oertlich scheint er stärker zu reizen als verdünnte Lösungen der freien Arseniksäure.

Versuche mit phosphoriger Säure. A. Einer Taube wurde eine diluirte Lösung von ungefähr 0,5 Grm. trockener phosphoriger Säure in den Magen gespritzt. Das Thier blieb anfangs unverändert; nach einer Viertelstunde stellten sich Respirationsbeschwerden ein, welche jedoch von Zeit zu Zeit nachliessen. Sodann wurde es unruhig, bekam Herzpalpitationen, fiel auf die Seite, richtete sich wieder auf und verschied endlich nach einer Stunde.

Die Lungen und Luftwege waren, abgesehen von einzelnen nadelkopfgrossen, stark injicirten Stellen, gesund. Die innere Auskleidung des Magens erschien grün gefärbt, was indess oft bei Vögeln wahrgenommen wird. Spuren von Entzündung, wie sie von Weigel und Krug beobachtet wurden, zeigten sich weder hier, noch im Drüsenmagen, noch im übrigen Darmcanal.

B. Einem Meerschweinchen wurde dieselbe Menge eingegeben. Das Thier bekam Zuckungen, es trat Schaum aus den Nasenöffnungen und der Tod erfolgte nach einigen Minuten.

Ein Theil der Flüssigkeit war in die Luftröhre gelangt und hatte Erstickung zu Wege gebracht.

C. Einer grossen Katze wurde 1 Grm. phosphoriger Säure

in verdünnter Lösung in den Magen gespritzt. Beim Herausziehen der elastischen Röhre floss wahrscheinlich ein Theil der Flüssigkeit in die Luftwege. Das Thier blieb anfangs ruhig, bekam sodann Respirationsbeschwerden und fing an zu geifern. Später wurde die Athemnoth grösser und der Tod erfolgte nach 36 Stunden. Der Magen erschien auch hier nicht wesentlich verändert, eben so wenig der Darmcanal. In der Luftröhre und den Bronchien dagegen hatten sich entzündliche Ausschwitzungen gebildet. Die Lungen waren normal. Es lässt sich schwer entscheiden, wie viel jene Exsudate, die wahrscheinlich einigen in die Luftwege gerathenen Tropfen der phosphorigen Säure ihre Entstehung verdankten, zum Eintreten des Todes beigetragen haben; jedenfalls waren sie nicht die alleinige Ursache desselben. Ueberdiess fehlten sie bei der Taube gänzlich.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass die phosphorige Säure giftige Eigenschaften besitzt, dass aber die von Weigel und Krug angegebene heftige Reizung der Magenschleimhaut wenigstens nicht immer als Folge derselben wahrgenommen wird.

Nicht ohne Interesse ist es, dass die Analogie zwischen Phosphor und Arsenik sich auch in ihren Wirkungen auf den lebenden Organismus ausspricht. Die niedrigeren Oxydationsstufen beider, die arsenige und die phosphorige Säure, wirken am nachtheiligsten, während von den höchsten die Arseniksäure wenigstens relativ gelinde, die Phosphorsäure aber unschädlich sich erweist.

VI.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure.

Von

Piria,

Professor an der Universität Pisa.

(Annales de Chim. et de Phys. XXII, 160.)

Das Asparagin wurde im Jahre 1815 von Vauquelin und Robiquet im Spargel entdeckt und später von anderen Che-

mikern in den Eibisch-, Süssholz-, Beinwellwurzeln, Kartoffeln, den Runkelrüben und in der letzteren Zeit in den im Dunkeln wachsenden Wicken gefunden.

Um die Identität der in den Wicken gefundenen krystallisirten Substanz mit dem Asparagin zu beweisen, liess ich ungefähr 10 Kilogramme Wicken in einer dunkelen Kammer keimen, deren Fenster mit einer Lage von Sand und Dammerde verdeckt waren.

Als die Pflanzen ungefähr eine Höhe von 60 Centimetern erreicht hatten, schnitt ich sie ab, liess den Saft davon auspressen und dampfte denselben in einem kupfernen Kessel ab. Als die Temperatur der Flüssigkeit dem Siedepunct nahe war, bildete sich ein reichlicher Absatz von coagulirtem Albumin.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde fast bis zur Sirupsconsistenz abgedampft und dann sich selbst überlassen. Nach Verlauf von vier und zwanzig Stunden hatten sich reichlich Krystalle abgesetzt, die das Aussehen und alle Eigenschaften des Asparagins hatten.

Zur Reinigung dieser Krystalle wusch ich dieselben mit einer geringen Menge kalten Wassers, löste sie darauf in siedendem Wasser und erhielt beim Erkalten der Lösung von Neuem Krystalle. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle waren weisser und voluminöser als die ersteren, nicht hinlänglich rein jedoch zur Analyse. Diese Substanz wurde deshalb zum dritten Male umkrystallisirt, nachdem die Lösung vorher mit Thierkohle behandelt worden war.

Die so erhaltenen Krystalle waren von ausgezeichneter Schönheit; ich glaube davon keine genauere Beschreibung geben zu können, als wenn ich sie krystallisirtem Candiszucker vergleiche. Wenn man sie in der Masse betrachtete, so zeigten sie nur einen sehr schwachen Stich in's Himmelblaue. Später fand ich, dass diese Färbung eine rein zufällige war und nur von einer Spur Kupfer herrührte, die durch den Kessel, der zum Abdampfen gedient hatte, in die Krystalle gekommen war. Wie wir weiter unten sehen werden, hat das Asparagin die grösste Neigung, mit Kupferoxyd eine hellblaue Verbindung zu bilden.

Wenn dieser Umstand eintritt, braucht man nur die Krystalle in siedendem Wasser zu lösen und durch die Lösung ein wenig Schwefelwasserstoffgas zu leiten, darauf zur Abscheidung

des gefällten Schwefelkupfers zu filtriren, um jede Färbung der Krystalle verschwinden zu machen. Diese Flüssigkeit setzt beim Erkalten voluminöse und durchsichtige Krystalle von Asparagin ab, die vollkommen farblos sind.

Diese 10 Kilogramme der angewendeten Wicken lieferten mir ungefähr 150 Grammen reines Asparagin. Es geht daraus hervor, dass sich die Wicken mehr als jede andere Pflanze zur Darstellung des Asparagins eignen.

Bei der Analyse gaben mir diese Krystalle folgende Resultate:

I. 0,433 Grm. Asparagin gaben 0,2675 Wasser und 0,505 Kohlensäure.

II. 0,2525 Grm. Asparagin gaben 40,5 Cubikcentimeter feuchten Stickstoff bei 16° und 0,761 Millimeter Barometerstand.

Woraus folgt:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	31,80	32,00
Wasserstoff	6,85	6,67
Stickstoff	18,84	18,67
Sauerstoff	42,51	42,66
	100,00	100,00.

Die Gewinnung des Asparagins unter dieser neuen Bedingung liess mich vermuthen, dass die Abwesenheit des Lichts zur Entstehung des Asparagins erforderlich sei. Ich war begierig zu prüfen, ob bei der Vegetation der Pflanzen im Dunkeln andere chemische Reactionen vor sich gehen, als bei der Vegetation von grünen Pflanzen, die dem Lichte ausgesetzt waren.

In der Hoffnung, eine für die Pflanzenphysiologie so wichtige Frage zu erledigen, liess ich Wicken in einer Schicht Dammerde keimen und zwar an einem hellen, dem directen Lichte ausgesetzten Orte. Die so erhaltenen grünen Pflanzen wurden eben so wie die anderen behandelt, und meinen Erwartungen zuwider erhielt ich in diesem Falle eine eben so beträchtliche Menge Asparagin als vorher. Das Asparagin bildet sich demnach in den Wicken während ihrer Vegetation, sowohl im Lichte als im Dunkeln. Die Sonnenstrahlen sind auf die Erzeugung dieser Substanz ohne allen Einfluss.

Da diess festgestellt war, blieb noch zu erörtern, ob das As-

paragin in den Samen präexistire und ob die Wicken dasselbe zu allen Zeiträumen ihrer Entwickelung enthielten.

Zu diesem Zwecke behandelte ich eine gewisse Quantität dieser Samen nach dem gewöhnlichen Verfahren; es gelang mir aber nicht, auch nur die geringste Spur desselben darin zu entdecken.

Ich wiederholte diesen Versuch mit Wicken im Beginn der Blüthe und während der Fruchtbildung; in ersterem Falle erhielt ich nur eine unwägbare Menge Asparagin, im zweiten Falle aber durchaus negative Resultate.

Aus dieser ersten Reihe von Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Wickenkörner kein Asparagin enthalten, dass während des Keimens, sowohl im Sonnenlichte als im Dunkeln, diese Substanz sich entwickelt und zur Zeit der Blüthe und der Reife wieder verschwindet.

Nachdem ich mehrere Male Asparagin aus Wickensafte und zwar dergestalt im Grossen dargestellt hatte, dass ich bei einer Operation 500 Grm. reines Asparagin erhielt, wurde es mir leicht nachzuweisen, dass der frische Saft immer sauer reagirt und dass die saure Reaction in dem Maasse zunimmt, als die Flüssigkeit concentrirt wird. Anfänglich suchte ich die Ursache dieses sauren Verhaltens in der Anwesenheit einer fremden Substanz, es gelang mir aber nicht, irgend ein eigenthümliches saures Princip zu finden. Ich kam durchaus nicht auf den Gedanken, das saure Verhalten der Flüssigkeit dem Asparagin selbst zuzuschreiben, da Vauquelin und Robiquet, Caventou, Wittstock, Henry und Plisson, Boutron und Pelouze, Liebig, Marchand, Rossignon, kurz alle Chemiker, die sich bis jetzt mit Untersuchung dieser Substanz beschäftigten, das Asparagin theils als ein Alkaloïd, theils als eine neutrale Substanz betrachtet hatten.

Ungeachtet der Autorität genannter Chemiker glaube ich im Voraus mittheilen zu können, dass das Asparagin wirklich eine Säure ist, und zwar eine so starke, um Lakmuspapier zu röthen und die Essigsäure aus ihrer Verbindung mit Kupferoxyd auszutreiben. Ich war erstaunt, dass eine so einfache Beobachtung allen meinen Vorgängern entgangen war, und suchte deshalb durch Anwendung der verschiedenartigsten Versuche die grösste Gewissheit zu erlangen, indem ich alle Bedingungen ausschloss,

die möglicherweise Fehler herbeiführen konnten, ich erhielt aber beständig dieselben Resultate.

Ich machte schon oben die Bemerkung, dass sich Kupferoxyd leicht mit Asparagin verbindet; erhitzt man beide Körper mit einer geringen Menge Wasser, so nimmt die Flüssigkeit eine hellblaue Färbung an und setzt ein krystallinisches Pulver von derselben Farbe ab. Diese Verbindung bildet sich leichter noch und in reichlicher Menge, wenn man eine warm gesättigte Lösung von Asparagin in eine ebenfalls warme und concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd giesst. Sollte nach dem Mischen nicht unmittelbar Reaction eintreten, so muss die Flüssigkeit erhitzt werden. Die Lösung trübt sich dann unmittelbar und giebt einen Niederschlag von schöner Ultramarinfarbe, der während der ganzen Dauer des Erkaltens sich abzusetzen fortfährt.

Die Verbindung ist fast gänzlich unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser, sehr löslich in Säuren und Ammoniak. Wenn man dieselbe lange Zeit bei einer Temperatur von 120° einem Strome trockner Luft aussetzt, so geht kein Wasser fort, bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich und entwickelt Ammoniak in reichlicher Menge. Die Elementaranalyse dieser Substanz führte zu der Formel:

$$C_8\ H_7\ N_2\ O_5,\ Cu\ O.$$

Es geht daraus hervor, dass das bei 100° getrocknete und als wasserfrei betrachtete Asparagin $C_8\ H_8\ N_2\ O_6$ immer noch ein Aequivalent Wasser enthält, das durch ein Aequivalent Kupferoxyd ersetzt werden kann.

Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

I. 0,4025 Grm. asparaginsaures Kupferoxyd gaben 0,160 Wasser und 0,4325 Kohlensäure.

II. 0,3225 Grm. derselben Substanz gaben 0,131 Wasser und 0,348 Kohlensäure.

III. 0,302 Grm. derselben Substanz gaben 0,1185 Wasser und 0,325 Kohlensäure; 0,202 Grm. gaben 29 Cubikcentimeter feuchten Stickstoff bei 10° und 760 Millimeter Barometerstand.

I. 1,199 Grm., bei Luftzutritt in einer Platinschale verbrannt, hinterliessen 0,2925 Grm. Kupferoxyd als Rückstand.

II. 0,5805 Grm. hinterliessen, auf dieselbe Weise behandelt, 0,1415 Grm. Kupferoxyd.

Daraus folgt:

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	29,30	29,43	29,35	29,50
Wasserstoff	4,41	4,51	4,36	4,30
Stickstoff	17,25	17,25	17,25	17,21
Sauerstoff	24,64	24,43	24,39	24,58
Kupferoxyd	24,40	24,38	24,65	24,41.

Um zu sehen, ob das Asparagin bei seiner Verbindung mit Kupferoxyd sich nicht verändere, zersetzte ich eine gewisse Menge der Kupferverbindung mittelst Schwefelwasserstoff. Die über dem niedergeschlagenen Kupferoxyd stehende Flüssigkeit reagirte deutlich sauer; beim Abdampfen im Wasserbade erhielt ich aus der Flüssigkeit Asparagin in schönen weissen, glänzenden Krystallen. Die äusseren Kennzeichen entfernten allen Zweifel, zur grösseren Gewissheit jedoch stellte ich die Elementaranalyse an, die mir folgende Resultate gab:

I. 0,294 Grm. Substanz gaben 0,180 Wasser und 0,346 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2435 Grm. Substanz gaben 38 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 10° und 761 Millimeter Barometerstand, woraus folgt:

Kohlenstoff	32,09
Wasserstoff	6,79
Stickstoff	18,80
Sauerstoff	42,32
	100,00.

Diese Zahlen drücken vollständig die Zusammensetzung des krystallisirten Asparagins aus.

Man sieht daraus, dass das Asparagin, indem es sich mit Kupferoxyd verbindet, ein Salz bildet, aus welchem, mittelst Schwefelwasserstoff, Asparagin mit allen seinen Eigenschaften abgeschieden werden kann. Wenn man annimmt, dass sich das Kupfer in dieser Verbindung als Kupferoxyd befindet, so folgt daraus, dass das trockne Asparagin ein Aequivalent Sauerstoff und ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält als das Asparagin in Verbindungen. Die Formel des bei 100° getrockneten Asparagins ist demnach:

$$C_8\ H_7\ N_2\ O_5,\ H\ O$$

und die Formel des Kupfersalzes:

$$C_8\ H_7\ N_2\ O_5,\ Cu\ O.$$

Umwandlungen des Asparagins.

Einwirkung der Fermente. Nachdem ich die Formel des Asparagins festgestellt habe, will ich nun die verschiedenen Versuche anführen, denen ich diese Substanz unterwarf, so wie die Darstellung mehrerer von derselben abgeleiteten Körper. Ueberlässt man eine Asparaginlösung sich selbst, so erleidet sie durchaus keine Veränderung, wenn die Substanz vollkommen rein war; waren hingegen die Krystalle noch gefärbt, so tritt bald in der wässrigen Lösung eine Art von Gährung unter folgenden Erscheinungen ein.

Die Flüssigkeit verliert ihre saure Reaction, die allmählig in eine schwach alkalische übergeht; in diesem Zustande zeigt die Flüssigkeit den widerwärtigen Geruch aller faulenden animalischen Körper, die Oberfläche bedeckt sich mit einer weissen, schleimigen Haut, die, unter dem Mikroskop betrachtet, eine grosse Menge von Infusorien zeigt. Nach Verlauf einiger Zeit ist das Asparagin gänzlich verschwunden und anstatt seiner findet sich bernsteinsaures Ammoniak oder wenigstens eine Substanz, die beim Behandeln mit Säuren in Bernsteinsäure und in Ammoniak zerfällt. Giesst man Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse in die gährende Flüssigkeit und dampft dieselbe im Wasserbade ab, so bleibt eine salzähnliche Masse zurück, die beim Behandeln mit Aether in einen in Aether löslichen und einen darin nicht löslichen Theil zerfällt. Letztere Substanz ist nichts als Chlorammonium. Die ätherische Lösung giebt beim Abdampfen eine saure braungefärbte Substanz. Wenn man letztere Substanz in Wasser löst, die Lösung mit Ammoniak sättigt und mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, aus welchem sich mittelst Schwefelwasserstoff eine weisse, krystallinische Substanz ausziehen lässt, welche alle Eigenschaften der Bernsteinsäure besitzt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,382 Grm. Substanz gaben 0,182 Grm. Wasser und 0,564 Kohlensäure.

II. 0,189 Grm. Substanz gaben 0,088 Wasser und 0,280 Kohlensäure.

Daher:

	Gefunden. I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,27	40,40	40,68
Wasserstoff	5,28	5,16	5,08
Sauerstoff	54,45	54,44	54,24.

Es geht daraus hervor, dass die Lösung des unreinen Asparagins, wenn dieselbe einige Zeit lang sich selbst überlassen wird, gänzlich in eine Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak umgewandelt worden ist. Um diese Umwandlung zu erklären, braucht man nur die Formeln beider Substanzen zu vergleichen:

Wenn man von $C_8\ H_{12}\ N_2\ O_4$, bernsteinsaur. Ammoniak,
abzieht: $C_8\ H_8\ N_2\ O_6$, Asparagin,
so bleibt: $H_4\ O_2 = 2\ H\ O + H_2$.

Um in bernsteinsaures Ammoniak übergehen zu können, muss daher das Asparagin zwei Aequivalente Wasser und zwei Aequivalente Wasserstoff aufnehmen, die durch die reducirende Einwirkung der Fäulniss inmitten der Flüssigkeit entstanden.

Diese Metamorphose bietet uns eine Eigenthümlichkeit dar, die bei den andern Umwandlungen organischer Körper noch nicht beobachtet worden ist. Bernsteinsaures Ammoniak, das durch die Reduction des Asparagins entstand, kann nicht wieder in Asparagin umgewandelt werden; die oxydirenden Agentien, wie die Salpetersäure und Chromsäure, lassen es unverändert.

In Bezug auf den Ursprung der stickstoffhaltigen Substanzen, welche durch ihre Fäulniss das Asparagin in bernsteinsaures Ammoniak verwandeln, glaubte ich, denselben in den Wicken selbst suchen zu müssen. Um mich davon zu überzeugen, machte ich folgende Versuche.

Zu einer völlig reinen Asparaginlösung von mittlerer Concentration setzte ich rohen Saft von Wicken und überliess das Ganze der Temperatur der umgebenden Luft. Nach Verlauf einiger Tage fanden dieselben Erscheinungen statt, die ich schon bei dem unreinen Asparagin beobachtet hatte.

Als ich nach Verlauf von ungefähr vierzehn Tagen die Flüssigkeit untersuchte, konnte ich aus derselben eine ziemlich beträchtliche Menge krystallisirter und vollkommen weisser Bernsteinsäure gewinnen.

Einwirkung der Säuren und der Alkalien.

Alle Chemiker, die das Asparagin untersucht haben, fanden, dass dasselbe die grösste Neigung habe, unter dem Einflusse der Säuren und der Alkalien Ammoniak und Asparaginsäure zu liefern. Liebig führt (ich weiss nicht, ob seinen eigenen Beobachtungen zufolge) in seinem Lehrbuche der organischen Chemie an, dass die Asparaginsäure selbst, wenn man sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure kocht oder mit Aetzkali schmilzt, sich in Ammoniak und eine neue, in Wasser sehr lösliche, noch nicht untersuchte Säure verwandele. Um die Natur dieser neuen, von Liebig erwähnten Säure kennen zu lernen, wiederholte ich mit der grösstmöglichsten Sorgfalt die angegebenen Versuche, die erhaltenen Resultate führten mich aber zu einem Schlusse, der von dem Liebig's durchaus verschieden ist. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure verändern die Asparaginsäure nicht merklich, selbst die Salpetersäure ist ohne Einwirkung, wenn dieselbe von salpetrigsauren Dämpfen frei ist. Das Asparagin hingegen wird in der Siedehitze durch verschiedene Säuren in Ammoniak, das sich mit der angewendeten Säure verbindet, und in Asparaginsäure zersetzt, die frei in der Flüssigkeit bleibt. Die Versuche, die ich jetzt anführen werde, beweisen es auf entscheidende Weise.

Als ich krystallisirtes und reines Asparagin mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure ungefähr eine Stunde lang gekocht hatte, erhielt ich eine Auflösung, welche beim Erkalten keine Krystalle lieferte. Ich dampfte die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Sirupsconsistenz ab und setzte den Rückstand unter eine Glocke; beim Erkalten setzten sich daraus in Wasser sehr lösliche, krystallinische Schüppchen ab, die, als sie der Luft ausgesetzt wurden, Feuchtigkeit aus derselben anzogen und sich in der sauren Flüssigkeit auflösten. An diesem Charakter glaubte ich die von Liebig erwähnte Säure zu erkennen; ich fand jedoch bald, dass ich mich getäuscht hatte, denn als ich Wasser auf die krystallisirte Substanz gegossen und die freie Säure durch einige Stückchen Marmor abgestumpft hatte, erhielt ich einen Absatz von Asparaginsäure. Es wurde mir leicht, in der Flüssigkeit die Gegenwart von Chlorammonium nachzuweisen.

Als ich auf dieselbe Weise Asparaginsäure behandelte, erhielt

ich, wie im vorhergehenden Falle, eine Flüssigkeit, die, bis zur Sirupsconsistenz abgedampft, krystallinische, zerfliessliche Schuppen lieferte; durch unvollkommenes Neutralisiren durch Marmor oder durch Ammoniak setzte sich gleichfalls krystallisirte Asparaginsäure ab, in der Lösung aber konnte ich kein Chlorammonium wahrnehmen.

Daraus folgt, dass concentrirte Chlorwasserstoffsäure das Asparagin in der Wärme zersetzt in Ammoniak, das mit der Chlorwasserstoffsäure als Salmiak verbunden bleibt, und in Asparaginsäure, die durch fernere Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure nicht verändert wird; da andrerseits die Asparaginsäure sehr löslich in Chlorwasserstoffsäure ist und nur äusserst schwierig krystallisirt, so bietet dieses Gemenge das Aussehen einer sehr löslichen Säure dar und unterscheidet sich dadurch von der bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser kaum löslichen Asparaginsäure.

Die Asparaginsäure hält übrigens Chlorwasserstoffsäure mit so vieler Hartnäckigkeit zurück, dass selbst nach dem Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes bis 100° letzterer immer noch Chlorwasserstoffsäure enthält und den Anblick einer zerfliesslichen, unkrystallisirbaren Säure darbietet, deren wässrige Lösung reichlich salpetersaure Silberoxydlösung fällt. Daraus folgt deutlich, dass die saure Substanz, in welche sich das Asparagin, nach Liebig, beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure verwandeln soll, nichts als eine concentrirte Lösung von Asparaginsäure in der angewendeten Chlorwasserstoffsäure ist.

Als ich dieselben Versuche mit Salpetersäure von mittlerer Stärke wiederholte, erhielt ich dieselben Resultate wie mit der Chlorwasserstoffsäure. Das Asparagin gab Asparaginsäure und salpetersaures Ammoniak. Die Asparaginsäure ihrerseits gab eine Lösung, die in allen Stücken der mit Chlorwasserstoffsäure erhaltenen glich.

Wenn die Salpetersäure rein ist, so entwickeln sich bei dieser Reaction weder salpetrige Dämpfe, noch andere Gasarten; enthält dieselbe aber salpetrige Säure oder Chlorwasserstoffsäure, deren Gemenge mit der Salpetersäure salpetrige Dämpfe erzeugen kann, so ist die Reaction eine durchaus verschiedene; ich werde darauf sogleich zurückkommen.

Bei vorsichtigem Neutralisiren des Productes der Einwirkung der Salpetersäure auf Asparagin erhielt ich eine grosse Menge Asparaginsäure.

Die Elementaranalyse gab mir die Formel:

$$C_8 H_7 N O_8,$$

die schon andere Chemiker aufgestellt haben.

Die Resultate der Analyse waren:

I. 0,4925 Substanz gaben 0,243 Wasser und 0,650 Kohlensäure.

II. 0,322 Substanz gaben 29,25 Cubikcentimeter feuchten Stickstoff bei 8,5° und 746 Mm. Barometerstand,

woraus folgt:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,99	36,09
Wasserstoff	5,47	5,26
Stickstoff	10,78	10,53
Sauerstoff	47,76	48,12
	100,00	100,00.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass man beim Behandeln des Asparagins mit Salpetersäure kein anderes Product als Asparaginsäure und salpetersaures Ammoniak erhält, hielt ich es für geeignet, um die ganze Menge der gebildeten Asparaginsäure zu gewinnen, die saure Flüssigkeit durch Ammoniak zu neutralisiren, darauf mit essigsaurem Bleioxyd zu fällen und das gebildete asparaginsaure Bleioxyd endlich mittelst Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Als ich dieses ausführen wollte und zu diesem Behufe salpetersaures Bleioxyd in die Flüssigkeit goss, bemerkte ich mit Erstaunen, dass der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder auflöste, besonders wenn die Temperatur ein wenig erhöht wurde. Nachdem die Flüssigkeit einige Augenblicke gestanden hatte, setzte sich ein in Nadeln krystallisirtes Bleisalz in reichlicher Menge ab.

Dieses neue, in spitzen, weissen und glänzenden Prismen krystallisirte Product glich dem ameisensauren Bleioxyd, es löste sich wenig in kaltem Wasser und zersetzte sich in siedendem. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure entwickelten sich Dämpfe von Salpetersäure, in der Hitze zersetzte es sich mit leichtem Abbrennen.

Bei 150° in einem Strom trockner Luft erhitzt, verlor diese Substanz nichts von ihrem Gewicht.

Die Analyse gab:

I. 0,8125 Grm. Substanz gaben 0,120 Wasser und 0,355 Kohlensäure.

II. 1,0635 Grm. Substanz gaben 0,156 Wasser und 0,468 Kohlensäure.

I. 0,7465 Grm. Substanz gaben 47 Cubikcentimeter feuchten Stickstoff bei 11° und 743 Millimeter Barometerstand.

II. 0,555 Grm. Substanz gaben 33,5 Cubikcentimeter feuchten Stickstoff bei 6° und 741 Millimeter Barometerstand.

I. 1,1595 Grm. Substanz gaben 0,8745 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,662 Grm. Substanz gaben 0,499 schwefelsaures Bleioxyd.

Daraus:

	I.	II.
Kohlenstoff	11,96	12,00
Wasserstoff	1,63	1,62
Stickstoff	7,36	7,21
Sauerstoff	23,57	23,72
Bleioxyd	55,48	55,45
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung führt zu der rohen Formel:

$$2\,Pb\,O + C_8\,H_6\,N_2\,O_{12},$$

die verlangen würde:

Kohlenstoff	11,97
Wasserstoff	1,49
Stickstoff	6,98
Sauerstoff	23,94
Bleioxyd	55,62
	100,00.

Die vorstehende Formel lässt sich umwandeln in:

$$(Pb\,O, H\,O + C_8\,H_5\,N\,O_6) + Pb\,O, N\,O_5,$$

welche ein Doppelsalz, aus salpetersaurem Bleioxyd und asparaginsaurem Bleioxyd bestehend, ausdrückt.

Ich muss jedoch erwähnen, dass es mir nicht gelang, diese Verbindung abermals darzustellen, obgleich ich es mehreremals nach der oben erwähnten Methode versuchte. Die zersetzende Einwirkung des Wassers auf dieses Salz scheint darauf hinzudeuten, dass dasselbe von dem Grade der Concentration der Flüssigkeit und vielleicht auch von dem relativen Verhältnisse der angewendeten Salze abhängig ist.

Ich habe schon erwähnt, dass, wenn die Salpetersäure Un-

tersalpetersäure enthält, andere Producte entstehen, als wenn die angewendete Säure rein war. In dem ersteren Falle bemerkt man reichliche Entwickelung eines Gases, das ich aus reinem Stickstoff, ohne Beimengung von Kohlensäure oder einem anderen Gase, bestehend fand. Diese Entwickelung rührt jedenfalls von der Einwirkung der Untersalpetersäure auf das von der Zersetzung des Asparagins herrührende Ammoniak her, da sich das Asparagin in Asparaginsäure verwandelt. Da nun die Asparaginsäure ihrerseits bei derselben Behandlung sich zersetzt und ein Gas entwickelt, das wie im vorhergehenden Falle aus reinem Stickstoffe besteht, so wurde ich auf die Vermuthung geführt, Asparagin und Asparaginsäure für zwei Substanzen derselben Natur zu halten, oder besser gesagt, anzunehmen, dass beide ein gemeinschaftliches Princip enthalten, das mit verschiedenen Mengen Ammoniak verbunden ist. Der Versuch hat, wie aus Folgendem zu ersehen ist, diese Hypothese vollkommen bestätigt.

Um alle Producte der erwähnten Reaction untersuchen zu können, löste ich 17,5 Grm. Asparagin in 70 Grammen reiner Salpetersäure von 25° nach Beaumé auf und leitete auf diese Lösung einen Strom Stickstoffoxyd. Die Einwirkung ging unmittelbar darauf vor sich, wurde nach einigen Augenblicken äusserst lebhaft und die Temperatur steigerte sich um einige Grade. Diese Behandlung wurde fortgesetzt, bis die Einwirkung und Gasentwickelung vollständig aufgehört hatten; die Flüssigkeit zeigte in Folge aufgelöster Untersalpetersäure eine grüne Färbung. Um die vorhandene freie Salpetersäure zu sättigen, setzte ich zur Lösung einige Marmorstückchen, bis alles Aufbrausen aufgehört hatte.

Die noch schwach sauer reagirende Lösung wurde durch eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd im Ueberschusse zersetzt.

Der entstandene weisse Niederschlag wurde nach einiger Zeit dicht und gab, nachdem er beträchtlich an Volumen abgenommen hatte, perlmutterglänzende Krystalle.

Als ich diese Krystalle mit siedendem Wasser behandelte, fand ich, dass nur ein kleiner Theil sich löste und beim Erkalten sich wieder ausschied, während bei weitem der grösste Theil ungelöst und unvollständig geschmolzen blieb und in diesem Zustande einer klebrigen Masse von gelblicher Farbe glich.

Aus diesen Eigenschaften ersah ich, dass das gefällte Blei-

salz nichts Andres als äpfelsaures Bleioxyd war; als ich mittelst Schwefelwasserstoff das Blei als Schwefelblei ausschied, erhielt ich aus dem niedergeschlagenen Salz eine Flüssigkeit, die sauer reagirte und beim Abdampfen im Wasserbade einen Rückstand liess, der alle Eigenschaften der Aepfelsäure zeigte. Zur grösseren Sicherheit analysirte ich das Bleisalz und erhielt folgende Zahlen, die zu der bekannten Formel des äpfelsauren Bleioxyds führen:

$$2\,Pb\,O,\,C_8\,H_4\,O_8 + 6\,H\,O.$$

I. 1,335 Grm. Substanz gaben 0,2975 Wasser und 0,598 Kohlensäure.

II. 0,8465 Grm. Substanz gaben 0,192 Wasser und 0,378 Kohlensäure.

Als ich ausserdem das Salz bei Luftzutritt in einer Porcellanschale verbrannte, erhielt ich auf 0,7035 Substanz einen Rückstand von 0,380, der aus 0,240 metallischem Blei und im Reste aus Bleioxyd bestand.

Denn:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	12,21	12,18	12,21
Wasserstoff	2,47	2,52	2,54
Sauerstoff	28,66	28,64	28,51
Bleioxyd	56,66	56,66	56,74
	100,00	100,00	100,00.

Alles Vorstehende berechtigt zu der Annahme, dass concentrirte Chlorwasserstoffsäure und selbst Salpetersäure, unter dem Einflusse der Wärme, sich darauf beschränken, das Asparagin in Asparaginsäure zu verwandeln und letztere Substanz unverändert zu lassen; man sieht ferner, dass Asparagin sowohl, als auch Asparaginsäure, sich unter dem Einflusse der Untersalpetersäure äusserst leicht zersetzen und Stickstoffgas und Aepfelsäure liefern.

Vergleicht man jetzt die Formel der Aepfelsäure mit der Formel der Asparaginsäure, so findet man, dass, wenn zu der letzteren die Elemente von zwei Aequivalenten Wasser gesetzt werden, man genau die Formel des zweifach-äpfelsauren Ammoniaks hat, denn:

$$C_8\,H_9\,N\,O_{10} = C_8\,H_4\,O_8,\,N\,H_4\,O.$$

In der That ist:

$C_8 H_7 N O_8$ krystallisirte Asparaginsäure,
$+ \quad H_2 \quad O_2$
$= C_8 H_9 N O_{10}$ zweifach-äpfelsaures Ammoniak.

Setzt man andrerseits zu den Elementen des Asparagins vier Aequivalente Wasser, so hat man die Formel des neutralen äpfelsauren Ammoniaks:

$$C_8 H_{12} N_2 O_{10} = C_8 H_4 O_8, 2 N H_4 O.$$

In der That ist:

$C_8 H_8 N_2 O_6$ bei 100° getrocknetes Asparagin,
$+ \quad H_4 \quad O_4$
$= C_8 H_{12} N_2 O_{10}$ neutrales äpfelsaures Ammoniak.

Die Asparaginsäure und das Asparagin lassen sich also betrachten als Aepfelsäure, die mit einem oder zwei Aequivalenten Ammoniak verbunden ist, oder vielmehr als zwei Amidverbindungen der Aepfelsäure. Die Einwirkung der Untersalpetersäure auf beide Körper erklärt sich durch die bekannte Erscheinung, die sich durch Berührung dieser Säure mit Ammoniak im Entstehungsmomente erzeugt, wobei Wasser und Stickstoff entstehen. Zwischen der Aepfelsäure, Asparaginsäure und dem Asparagin besteht also dieselbe Beziehung wie zwischen der Oxalsäure, der Oxaminsäure und dem Oxamid, was bei Vergleichung der Formeln dieser Körper deutlicher hervortritt.

$C_4 H_5 N O_8$ äpfelsaures Ammoniak,
$- \quad H_2 \quad O_2$
$= C_4 H_3 N O_6$ Oxaminsäure.

$C_8 H_9 N O_{10}$ doppelt-äpfelsaures Ammoniak,
$- \quad H_2 \quad O_2$
$= C_8 H_7 N O_8$ Asparaginsäure.

$C_4 H_8 N_2 O_8$ neutrales oxalsaures Ammoniak,
$- \quad H_4 \quad O_4$
$= C_4 H_4 N_2 O_4$ Oxamid.

$C_8 H_{12} N_2 O_{10}$ neutrales äpfelsaures Ammoniak,
$- \quad H_4 \quad O_4$
$= C_8 H_8 N_2 O_6$ Asparagin.

Um mich zu überzeugen, dass die Untersalpetersäure eine gleiche Reaction auf Körper derselben Natur wie das Asparagin äussert, behandelte ich auf dieselbe Weise Oxamid, Succinamid und Butyramid; mit allen diesen Amiden erhielt ich Entwicke-

lung von Stickstoffgas und Bildung von Oxalsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure.

Es ist bekannt, dass unter ähnlichen Bedingungen der Harnstoff in Stickstoff und in Kohlensäure zerfällt.

Es scheint mir daher, dass diese Zersetzungsweise des Asparagins allen Amidverbindungen gemein ist, und es steht zu erwarten, dass wichtige Resultate erhalten werden können, wenn man verschiedene stickstoffhaltige Substanzen einer ähnlichen Behandlung unterwirft.

Ein bemerkenswerther Umstand ist die Leichtigkeit, mit welcher sich die Amide unter dem Einflusse der Untersalpetersäure zersetzen.

Eine grosse Anzahl der zu dieser Classe gehörigen Körper verlangt oft hohe und anhaltende Temperatur, um sich, unter dem Einflusse der Säuren und der Alkalien, in Ammoniaksalze zu verwandeln. Bei Mitwirkung der Untersalpetersäure hingegen zersetzen sich die Amide leicht, es entwickelt sich selbst in der Kälte Stickstoffgas und es bildet sich die Säure des Ammoniaksalzes.

Die Asparaginsäure z. B. geht in Berührung mit Untersalpetersäure in Stickstoff und in Aepfelsäure mit der grössten Leichtigkeit über, während sich dieselbe durch Schmelzen mit Aetzkali nur unvollständig und äusserst schwierig zersetzt, oder vielmehr diese Umwandlung in Ammoniak und Aepfelsäure nur dann stattfindet, wenn die Temperatur eine solche ist, dass Aepfelsäure selbst in Essig- und Oxalsäure zersetzt wird. Als ich eine gewisse Menge von Asparaginsäure mit überschüssigem Kali behandelte, gelang es mir nicht, dieselbe in Aepfelsäure umzuwandeln. Als ich die Einwirkung in dem Augenblicke unterbrach, wo die Ammoniakentwickelung aufhörte, und den Rückstand untersuchte, fand ich essigsaures und oxalsaures Kali.

Schlüsse.

Aus vorstehender Abhandlung glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Das von Robiquet und Vauquelin in dem Spargel entdeckte und seitdem in einer grossen Anzahl von Vegetabilien gefundene Asparagin existirt gleichfalls und in reichlicher Menge in den *Wicken*.

2. Das Asparagin ist in den Samen der Wicken nicht enthalten; meinen Untersuchungen zufolge entwickelt sich dasselbe während des Keimens und der ganzen Dauer der Vegetation, sowohl im Dunkeln als im Lichte, und verschwindet zur Zeit der Blüthe vollständig.

3. Das Asparagin, das bisher als eine neutrale Substanz betrachtet wurde, besitzt saure Reaction und treibt die Essigsäure aus ihrer Verbindung mit Kupferoxyd aus. Die Verbindung des Kupferoxyds mit dem Asparagin hat die Formel:

$$Cu\,O,\,C_8\,H_7\,N_2\,O_5$$

und beweist, dass das bei 100° getrocknete Asparagin, d. h. bei einer Temperatur getrocknet, bei welcher es durch die Wärme nichts mehr verliert, noch ein Aequivalent Wasser enthält, das durch Base ersetzt werden kann.

4. Die Lösung des Asparagins in Wasser, bei Gegenwart von Wickensaft, erleidet eine Art von Gährung, zufolge welcher das Asparagin in bernsteinsaures Ammoniak verwandelt wird, indem es vier Aequivalente Wasserstoff und zwei Aequivalente Sauerstoff aufnimmt.

5. Asparagin verwandelt sich beim Sieden mit reiner Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, die von salpetriger Säure frei ist, in Ammoniak, das mit der angewendeten Säure verbunden bleibt, und in Asparaginsäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali entwickelt sich Ammoniak, dann Wasserstoff, und es erzeugen sich Essigsäure und Oxalsäure.

6. Asparagin und Asparaginsäure endlich verwandeln sich beim Behandeln mit Untersalpetersäure, auf dieselbe Weise wie die Amide, in Wasser, Stickstoff und Aepfelsäure, welche letztere in der Flüssigkeit bleibt. Diesem Resultat zufolge lassen sich beide Körper als zwei Amidverbindungen der Aepfelsäure, entsprechend dem Oxamid und der Oxaminsäure, betrachten, welche die Amidverbindungen der Oxalsäure sind.

VII.

Bemerkungen über die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch.

Von

E. Brücke.

(Auszug aus Müller's Archiv für Anatomie und Physiologie, 1847, S. 409.)

Die Körperchen, welche in der Milch suspendirt sind und sie weiss und undurchsichtig machen, bestehen aus einer Hülle, welche specifisch schwerer, und einem Inhalte, der spec. leichter ist als die Flüssigkeit. Verhalten sich die Volumina der Hüllen und des Inhaltes zu einander umgekehrt wie die Differenzen zwischen den dazu gehörigen spec. Gewichten und denen der Milchflüssigkeit, so sind die Milchkörperchen in derselben überall im Gleichgewicht. Bei den meisten ist diess nicht der Fall; sie steigen empor und setzen sich als Rahm ab. Hat das Aufsteigen aufgehört, so sagt man, die Milch sei ausgerahmt; je mehr Körperchen suspendirt bleiben, desto weniger ist sie diess. Das spec. Gewicht der nicht ausgerahmten Milch mit dem Fläschchen zu nehmen, hat keinen Sinn; die erhaltene Zahl erlaubt gar keinen Schluss auf die Güte der Milch, da eine grössere Menge von Käsestoff sie schwerer, an Butter sie leichter macht. Die Milchprober (Aräometer) erlauben wenigstens den Schluss, ob die Milch mit Wasser verdünnt sei, nicht aber, ob ihr der Rahm entzogen oder nicht.

Donné hat zu diesem Ende die Undurchsichtigkeit der Milch benutzt, doch scheint sein *Lactoskop* nicht allen Einwürfen begegnen zu können *).

Wenn die Unterschiede in den Angaben des Tausendgranfläschchens und des Aräometers hinreichend gross sind, um sicher erkannt zu werden, so würde man einen Schluss machen können auf die Menge des Rahms, den die Milch absetzen wird. Wenn man die Angabe des Fläschchens mit a, die des Aräometers mit b, eine Constante für das mittlere spec. Gewicht des reinen

*) Dies. Journ. Bd. XXX, S. 435.

Rahms mit c und die absoluten Gewichte des Serums und des Rahms mit p und p_1 bezeichnet, so hat man

$$\frac{p_1}{p} = \frac{c\ (b-a)}{b\ (a-c)}.$$

Bei Versuchen, welche prüfen sollten, ob bei gleichartigen Flüssigkeiten die Aräometer und Fläschchen verschiedene Angaben lieferten, und die mit einer Fahrenheit'schen Aräometerspindel mit möglichst dünnem Halse gemacht wurden, fanden sich in 10 Versuchen bei verschieden concentrirten Schwefelsäuren Differenzen, welche zwischen — 0,00014 und + 0,00010 lagen; mittlere Differenz — 0,000018.

Es wurde nun eine Emulsion von Mohnöl und arabischem Gummi bestimmt. Das Aräometer gab 1,01608. Das Fläschchen in den obern Schichten 1,01252; den mittlern 1,10506; den untern 1,01550; die Differenzen zwischen Aräometer und Fläschchen sind also = 0,00356; 0,00102; 0,00058. Bei einer andern Flüssigkeit ähnlicher Zusammensetzung gab das Aräometer 1,01626; das Fläschchen in den obern Schichten 1,01256; den mittlern 1,01508; den untern 1,01580. Differenzen = 0,00370; 0,00118; 0,00046.

Darauf wurden zwei verschiedene Milchsorten geprüft. I gab am Aräometer 1,03258; das Fläschchen gab in den obern Schichten 1,03200; den mittlern 1,03233; den untern 1,03237. Die Differenzen sind: 0,00058; 0,00025; 0,00021.

II gab am Aräometer 1,03199; am Fläschchen 1,03182; 1,03192; 1,03192. Differenzen 0,00017; 0,00007; 0,00007.

I hatte am folgenden Tage aber Rahm, II fast gar keinen abgesetzt.

Versuche mit Milch wurden nicht weiter fortgesetzt.

In seiner Inaugural-Dissertation *de diffusione humorum per septa mortua et viva, Berl. 1842,* hat der Verf. die Flüssigkeiten, welche Eiweiss enthalten, als unächte Lösungen bezeichnet; jedes Eiweissmolecüle verhält sich noch wie ein fester Körper; die Flüssigkeit hat einen gemischten Aggregatzustand; indessen flottiren nicht die Eiweissmolecüle in der Flüssigkeit wie die Milchmolecüle, denn die Lösung erregt wie eine Salzlösung einen kräftigen Diffusionsstrom.

Eine allgemeine Eigenschaft der Lösungen ist, dass sich die gelösten Stoffe niemals in ihnen senken; es geben daher auch

eiweisshaltige Flüssigkeiten, Serum von Pferdeblut, mit Wasser in den verschiedensten Graden verdünnt, mit Aräometer und Fläschchen immer dasselbe Resultat. Der wesentliche Unterschied der eiweisshaltigen Flüssigkeiten von allen wahren Lösungen ist ohne Zweifel immer in der absoluten Grösse der in denselben vertheilten Molecüle begründet.

VIII.
Prüfung der Milch.

Da das Aräometer allein ein trügerisches Instrument bei der Prüfung der Güte der Milch ist, so muss man andere Mittel anwenden. L. Schirz hat die von Haidler empfohlene Methode geprüft und genau genug gefunden, um von den Landwirthen zur Prüfung des Einflusses des Futters u. s. w. benutzt werden zu können. Das sonst unbequeme und schwer vor sich gehende Eindampfen wird sehr beschleunigt, wenn in einer flachen Porcellanschale etwa $\frac{1}{5}$ Loth fein gepulverter Gips mit 1 Loth der Milch übergossen wird.

Der Gips, der dazu verwendet wird, wird erhalten durch Löschen des käuflichen gebrannten Gipses und Trocknen desselben bei 100°. Er wird in verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Beim Erhitzen hängen sich alsbald Käse und Butter an den Gips; das Eindampfen geht sehr schnell vor sich und muss im Wasserbade vollendet werden. Der Gewichtsverlust giebt die Wassermenge. Der Rückstand kann mit Aether erschöpft werden, um das Fett daraus zu bestimmen.

Durchschnittlich enthält die Milch 10—14% feste Bestandtheile. Abgerahmte oft nur 6%. (Wochenblatt für Land- und Hauswirthschaft, 1847, 33. Polyt. Centralbl. 1848, 134.)

IX.

Ueber die Identität der Pikrinsäure, Chrysolepinsäure und Nitrophenissäure.

Von

R. F. Marchand.

Vor einigen Jahren hat Hr. Schunck eine Untersuchung bekannt gemacht, welche die Oxydationsproducte der Aloë durch Salpetersäure betraf*). Ausser einer neuen merkwürdigen Säure, die er Chrysamminsäure nannte und die in neuester Zeit ein dauernder Gegenstand mehrerer ausführlicher Untersuchungen geworden, fand Herr Schunck noch eine zweite Säure, welche er genau untersuchte und mit der Pikrinsäure identisch zusammengesetzt fand, ohne an beiden Substanzen gleiche physikalische Eigenschaften wahrnehmen zu können. Er hielt sie daher für isomerische Verbindungen. Liebig hatte schon früher diese von Schunck Chrysolepinsäure genannte Säure erhalten und sie für Pikrinsäure erklärt.

Ich hatte vor vier Jahren gefunden, dass zwischen beiden Säuren keine wesentlichen Unterschiede beständen, und sie daher für identisch erklärt**). Herr A. W. Hofmann nahm daraus Veranlassung, zu prüfen, ob Pikrinsäure und Chrysolepinsäure sich in Beziehung auf die Chloranilbildung gleichartig verhielten; er fand diess ganz vollkommen***).

Die Hauptdifferenz bot die Verbindung nach Hrn. Schunck in der *viel grössern Löslichkeit* des Kalisalzes der Chrysolepinsäure dar, und in der völligen Verschiedenheit der Bleisalze, von denen er besonders ein eigenthümliches Doppelsalz von essigsaurem und chrysolepinsaurem Bleioxyd beschreibt, während er annimmt, die Pikrinsäure liefere nur ein einziges Bleioxydsalz, welches sich namentlich durch seine Unlöslichkeit auszeichne.

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 11.

**) Dies. Journ. Bd. XXXII, S. 47.

***) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 63.

Herr Schunck hat jedoch weder die Löslichkeit des pikrinsauren, noch die des chrysolepinsauren Kali's bestimmt, eben so hat er nicht die Zusammensetzung der chrysolepinsauren Bleioxydsalze untersucht.

Die Beschreibung, welche Herr Schunck von der Chrysolepinsäure giebt, stimmt so vollkommen mit der einer nicht ganz reinen, aus Indigo dargestellten Säure überein, dass ich mich damit beschäftigte, beide Substanzen sorgfältig mit einander zu vergleichen. Die dazu benutzte Chrysolepinsäure hatte Herr Dr. E. Schmidt im chemischen Laboratorium zu Leipzig aus der Aloë nach Schunck's Vorschrift dargestellt. Sie stimmte vollkommen mit der von Schunck beschriebenen überein. Während die wässrige Lösung der aus Salicin dargestellten reinen Pikrinsäure hellgelb ist, beim schwachen Erwärmen geruchlos bleibt und beim Eindampfen fast farblose Krystalle absetzt, so ist die Lösung der Chrysolepinsäure immer dunkler, riecht schon bis 30° erwärmt und scheidet grünlichgelbe Krystalle ab. Diese Eigenschaften zeigte eine aus Indigo bereitete nicht ganz reine Säure gleichfalls.

Die Löslichkeit beider Säuren in Wasser untersuchte ich vergleichsweise:

	100 Th. Wasser lösen:	
Temperatur.	Pikrinsäure.	Chrysolepinsäure.
+ 5°	0,627	0,626
+ 15°	1,162	1,160
20°	1,230	1,220
22,5°	1,295	1,290
26°	1,380	
77°	3,900	3,880.

Aus der kalten wässrigen Lösung werden beide Säuren fast völlig durch Zusatz concentrirter Säuren niedergeschlagen. Die bei 22,5° gesättigte Lösung liess durch Zusatz eines gleichen Volumens englischer Schwefelsäure von den 1,29 Th., welche in 100 Th. Wasser gelöst waren, fallen: an Pikrinsäure 1,13 Th., an Chrysolepinsäure 1,11 Th. Die Löslichkeit des Kalisalzes fand ich bei 24° für 100 Th. Wasser:

Pikrinsaures Kali.	Chrysolepinsaures Kali.
0,59 Th.	0,60 Th.

Ein sehr entscheidendes Zeichen, ob beide Stoffe isomerische oder identische seien, ist jedenfalls die Krystallform. Herr

Mitscherlich hat die Form der Pikrinsäure beschrieben und gehört dieselbe zum rhomboëdrischen System*):

„*M* sind die Seitenflächen des Prisma's; die Flächen *d* sind „gleich gegen die angrenzenden Flächen geneigt; die Flächen *a* „bilden ein Rhomboëder; die Tangente des halben Winkels von „*M* : *M'* verhält sich wie die Tangente des halben Winkels der „Kanten, die durch die Fläche *a* von der Basis des Octaëders „gebildet werden, wie 2 : 1. Diese Kanten entstehen, wenn die „Flächen *a* sich so vergrössern, dass die Flächen *M* verschwinden.

$$M : M = 128^{\circ},36'$$
$$M : d = 115^{\circ},42'$$
$$a : a = 109^{\circ},50'$$
$$a : d = 125^{\circ},5'$$
$$a : a \text{ auf der Rückseite} = 111^{\circ},57'.$$

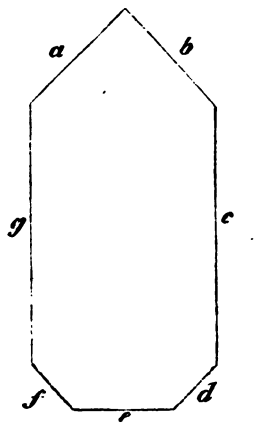
Da ich mir von der Chrysolepinsäure keine so grossen Krystalle verschaffen konnte, um durch die gewöhnlichen Hülfsmittel die Winkel zu bestimmen, so nahm ich zu der mikroskopischen Winkelmessung meine Zuflucht in der Art, wie sie zuerst wohl von Frankenheim angewendet worden ist. Das Fadenkreuz-Objectiv ist mit einer Kreistheilung und einem Nonius versehen, so dass man bestimmen kann, um wie viel Grade man dasselbe gedreht hat. Der zu messende Winkel wird mittelst eines Schlittens genau in den Winkel des Fadenkreuzes gebracht, so dass der eine Faden und die eine Seite des Krystalls coïncidiren. Man dreht nun das Objectiv, bis die andere Seite des Winkels mit demselben Faden zusammenfällt; man liest die Grösse des Winkels unmittelbar ab. War keine Excentricität vorhanden, so bleibt die Spitze des Winkels in der Mitte des Fadenkreuzes.

Es wurde sowohl bei der Pikrinsäure wie bei der Chrysolepinsäure gefunden:

$$a : b = 85^{\circ}$$
$$b : c = 137,5^{\circ}$$
$$c : d = 137,5^{\circ}$$
$$d : e = 132,5^{\circ}.$$

Nur bei einem Exemplar der Chrysolepinsäure-Krystalle gelang es mir, den Winkel *M* : *d* zu bestimmen. Ich fand ihn fast 116°. (Vergl. Mitscherlich a. a. O.)

*) Poggend. Ann. Bd. XIII, S. 375.



Man kann aus alle diesem schliessen, dass die Pikrinsäure und Chrysolepinsäure identisch sind.

Herr Rieckher*) hat sich bemüht zu zeigen, dass die Chrysolepinsäure, Pikrinsäure und Nitrophenissäure drei verschiedene Säuren seien. Herr Rieckher kannte bei Veröffentlichung seiner Untersuchung nicht die meinige über die pikrinsauren Salze, welche fast zwei Jahre früher erschienen war, und schliesst die Eigenthümlichkeit der Nitrophenissäure aus der Zusammensetzung des Silbersalzes, welches 1 Aeq. Wasser halte, während die Pikrinsäure wasserfrei sei. Ich fand (a. a. O. S. 42) gleichfalls 1 Aeq. Wasser in dem pikrinsauren Salze. Namentlich scheinen Herrn Rieckher die Bleioxydsalze ihrer Zusammensetzung nach entscheidend zu sein für die Eigenthümlichkeit der Nitrophenissäure. Ich habe für die Pikrinsäure dieselben Salze gefunden, welche Laurent für die Nitrophenissäure beschreibt, und Herr Rieckher fügt keine neuen hinzu. Ausserdem sind die Bleioxydsalze, die hier in so wechselnder Zusammensetzung auftreten, nicht geeignet, um die eine oder die andere Säure zu charakterisiren. Die Form und Löslichkeit der Pikrinsäure stimmt mit der Nitrophenissäure überein. Auch sie sind identisch.

*) Archiv der Pharmacie, Bd. XLIV, S. 149.

X.

Ueber den Chloropal.

Vom

Prof. Dr. *v. Kobell.*

(A. d. Gel. Anzeigen d. k. bayer. Academie d. Wissenschaften.)

Der Chloropal ist zuerst von Bernhardi und Brandes untersucht worden. Brandes unternahm die Analyse zweier Varietäten, einer muschligen a. und einer erdigen b. von Unghwar in Ungarn. Die Resultate waren:

	a.	b.
Kieselerde	46 (23,90)	45,00
Eisenoxyd	33 (9,9)	32,00
Talkerde	2	2,00
Thonerde	1 (0,46)	0,75
Wasser	18 (16,00)	20,00
	100	99,75.

Später hat Berthier eine ähnliche Verbindung von Nontron (Deptmt. Dordogne) a. analysirt und *Nontronit* genannt, und ein solcher von Villefranche b. ist von Dufresnoy analysirt worden, ein anderer von Montmort bei Autun c. von Jacquelain, und noch eine Varietät von Andreasberg d. von Biewend.

Diese Analysen gaben:

	a.		b.	c.		d.
Kieselerde	44,0 (22,86)		40,68	41,31 (21,45)		41,10
Eisenoxyd	29,0 (8,7)		30,19	35,69 (10,70)		37,30
Thonerde	3,6 (1,68)		3,96	3,31 (1,55)		—
Wasser	18,7 (17,5)		23,00	18,63 (16,56)		21,56
Talkerde	2,1	„	2,37	—	„	—
Kalkerde	—	„	—	0,19	„	—
Thon	0,1	„	—	—	„	—
Kupferoxyd	—	„	—	0,90	„	—
	97,5		100,20	100,03		99,96.

Man hat diese Analysen verschiedentlich berechnet und mancherlei Formeln dafür aufgestellt, indem man dabei von der Ansicht ausging, dass die gefundene Kieselerde ihrem ganzen Gehalte nach wesentlich sei.

Diese Mineralien sind aber amorphe Bildungen, und da es mir nicht unwahrscheinlich war, dass ein Theil der Kieselerde nur beigemengt sei, so unternahm ich gegenwärtige Untersuchung, wozu mich noch besonders ein neues Vorkommen von Chloropal

bei Passau bestimmte, von welchem ich mehrere Proben durch die Güte des Herrn Baron v. Stockheim und des Herrn Forstmeisters Winneberger zugeschickt erhalten habe.

Nach den Mittheilungen dieser Herren kommt der Chloropal im Hangenden eines Graphitlagers bei *Haar* vor, etwa drei Stunden von Obernzell, auch bei Leitzersdorf und in andern Graphitgruben. Er wird von den Arbeitern *Grünling* genannt und findet sich in ziemlicher Menge in knolligen Stücken von verschiedener Grösse in einer schmuzig grünen Erde, welche dasselbe Mineral in verwittertem Zustande zu sein scheint.

Die Farbe dieses Chloropals ist lichte pistazien-zeisiggrün. Sein chemisches Verhalten stimmt ganz überein mit dem des ungarischen Chloropals und auch mit dem des Nontronits von Andreasberg, welchen ich vergleichen konnte.

Diese Mineralien sind vor dem Löthrohre für sich unschmelzbar, färben sich schwarz und graulich und wirken nach dem Glühen in der Reductionsflamme auf die Magnetnadel.

Im Kolben geben sie Wasser, welches nicht oder nur schwach alkalisch reagirt.

Von Salzsäure werden sie langsam zersetzt, wobei sich die Kieselerde als schleimiges Pulver ausscheidet. Wirft man kleine Stücke in concentrirte Kalilauge, so verlieren sie sogleich die grüne Farbe und nehmen eine dunkelockerbraune an. Dieses Verhalten ist für den Chloropal charakteristisch und er kann dadurch leicht von andern ähnlichen Mineralien unterschieden werden.

Der Chloropal von Haar ist von milchweissem Opal begleitet, welcher ihn in kleinen Partien durchsetzt. Um wo möglich die wesentliche Zusammensetzung dieses Minerals auszumitteln, dachte ich zunächst daran, die beigemengte, eben nicht sichtbare amorphe Kieselerde zu entfernen. Zu diesem Zwecke wurde eine hinreichende Quantität des feinen Pulvers mit Kalilauge gekocht, und damit das Kochen nicht bis zur anfangenden Zersetzung des Eisensilicates fortgesetzt werde, so wurde eine ähnliche Quantität des beibrechenden Opals gleichzeitig eben so mit derselben Lauge behandelt. Sobald der Opal aufgelöst war, wurde das Kochen auch beim Chloropal eingestellt, das Pulver auf ein Filter gebracht und gehörig ausgewaschen. Es hatte eine braune Farbe. Die Analyse dieses vorher geglühten Pulvers gab:

		Sauerstoff.
Kieselerde	52,10	27,06
Eisenoxyd	40,60	12,18
Thonerde	3,00	1,40
Kalkerde	1,60	
Talkerde	1,08	
	98,38.	

In derselben Weise wurde ein Chloropal aus Ungarn analysirt. Die Resultate waren:

		Sauerstoff.
Kieselerde	52,33	27,17
Eisenoxyd	43,34	13,00
Thonerde	2,32	1,08
Kalkerde	0,93	
Talkerde	0,73	
	99,65.	

Vom Nontronit von Andreasberg, dem aber etwas rothes Eisenoxyd beigemengt ist, bestimmte ich aus dem ebenfalls mit Kali behandelten Pulver nur die Kieselerde und das Eisenoxyd. Ich erhielt ähnliche Mengen, nämlich gegen 49 Kieselerde und 46 Eisenoxyd.

Es geht aus diesen Analysen hinlänglich hervor, dass das reine opalfreie Eisensilicat des Chloropals von der Formel $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}_2$ sei.

Um nun weiter auszumitteln, wie viel Wasser diesem Eisensilicat im Chloropal zukomme, wurden die Proben auch analysirt, wie sie vorkommen, nämlich ohne vorheriges Ausziehen der freien Kieselerde. Eine Präcipitation der salzsauren Auflösung mit kohlensaurem Baryt zeigte, dass das Eisen als Oxyd enthalten sei.

Der Chloropal von Haar ergab:

Kieselerde	80,66		
Eisenoxyd	9,74	2,92	3,38
Thonerde	1,03	0,46	
Wasser	5,33	4,73	
unzersetzten Rückstand	2,66		
Spuren von Talkerde			
	99,42.		

Vom ungarischen Chloropal wurden erhalten:

Kieselerde	70,00
Eisenoxyd	14,25
Thonerde	0,75
Wasser	15,00
	100,00.

Diejenigen Chloropale, welche bei dem grössten Gehalt an

Eisenoxyd den kleinsten Wassergehalt zeigen, sind offenbar zugleich die, welche am wenigsten zufälliges Wasser enthalten. Eine Vergleichung unter diesen zeigt zwischen Eisenoxyd und Wasser ein sehr ähnliches Verhältniss und es ist im Passauer Chlorophan nahezu dasselbe wie in der von Brandes analysirten Varietät aus Ungarn und im Nontronit von Autun. Die Sauerstoffmengen vom Eisenoxyd (wozu die Thonerde) und Wasser geben nahezu das Verhältniss wie 1 : 1,5. Gewiss ist aber auch bei diesen Varietäten etwas Wasser theils als hygroskopisch, theils als an Kieselerde gebunden und von eingemengtem Opal herrührend anzusehen. Es ist daher wohl mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass das Eisensilicat des Chloropals die Sauerstoffmengen des Eisenoxyds und des Wassers gleich habe, und dann wäre die einfache Formel dieses Minerals $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}_2 + 3\,\dot{\mathrm{H}}$.

Ich habe gehofft, den Wassergehalt dieses Silicats sicherer dadurch bestimmen zu können, dass ich den mit dem Passauer Chloropal vorkommenden milchweissen Opal untersuchte und seinen Wassergehalt bestimmte. Aus dem bekannten $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}_2$, welches die Analysen der mit Kali behandelten Proben ergeben, liess sich leicht der Ueberschuss von Kieselerde nachweisen, welche als beigemengt zu betrachten, und eben so, wie viel Wasser ihr zukomme, um Opal zu bilden, wobei dann der Rest des Wassers dem Eisensilicat wenigstens zum Theil angehören musste. Der Versuch gab aber kein annehmbares Resultat. Der reine Opal ergab nämlich für 100 Theile einen Wassergehalt von 7,24. Das Eisenoxyd (nebst der Thonerde), wie es die Analyse des Passauer Chlorophans zu 10,77 ergiebt, erfordert 13,01 Kieselerde zur Bildung von $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}_2$; zieht man diese 13,01 von dem Gesammtgehalt der Kieselerde, nämlich von 80,66 ab, so bleiben 67,65. Diese nehmen zur Bildung von Opal 5,28 Wasser auf, woraus hervorginge, dass das Eisensilicat gar kein Wasser enthielte. Dagegen spricht aber schon die Veränderung der Farbe des Minerals beim Zusammenbringen mit Kalilauge und weiter der Umstand, dass unter diesen Verhältnissen diejenigen Varietäten, welche das meiste Eisensilicat und den geringsten Ueberschuss an Kieselerde enthielten, auch am wenigsten Wasser enthalten müssten, was gerade umgekehrt ist. Es scheint demnach einem Theil des Opals bei der Bildung des Chloropals Wasser

entzogen worden zu sein und ist daher die beigemengte amorphe Kieselerde zum Theil wasserfrei enthalten. —

Der Nontronit stimmt seinem chemischen Verhalten, wie auch seiner Mischung nach so mit dem Chloropal überein, dass er als keine eigenthümliche Species anzusehen ist. Der Pinguit gehört wahrscheinlich auch hierher. Die Mischung des reinen Chloropals nach der Formel $\ddot{F}e\ \ddot{S}i_2 + 3\ \dot{H}$ ergiebt folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	46,34
Eisenoxyd	40,12
Wasser	13,54
	100,00.

XI.

Ueber den Kreittonit, einen neuen Spinell von Bodenmais, nebst einigen Bemerkungen über die Mineralspecies mit vicarirenden Mischungstheilen.

Vom

Prof. Dr. v. *Kobell.*

(A. d. Gel. Anzeigen d. k. bayer. Academie d. Wissenschaften.)

Ich habe schon im Jahre 1831 in Leonhard's Jahrbuch für Mineralogie eines schwarzen Spinells von Bodenmais Erwähnung gethan, welchen ich damals zum Pleonast gezählt habe. Ich hatte von ihm kleine Octaëder mit den Flächen des Rhombendodekaëders in Magnetkies und Bleiglanz eingewachsen beobachtet, konnte aber kein hinreichendes Material zu einer chemischen Analyse erhalten.

Im vorigen Herbst überschickte mir Hr. Prof. Breithaupt mehrere Bruchstücke dieses Minerals, welches derselbe als einen neuen Spinell, als *spinellus superior* bezeichnete, und sprach den Wunsch aus, dass ich eine Analyse damit unternehmen möchte. Solches habe ich nun gethan und es stellt sich dadurch das Mineral wesentlich in die Nähe des Gahnits, von dem es sich aber durch einen Gehalt *an* $\dot{Z}n\ \ddot{A}l + \dot{F}e\ \ddot{F}e$ unterscheidet.

Dieser Spinell ist in der neuern Zeit theils in grössern Krystallen, wie die oben angegebenen, theils krystallinisch derb vorgekommen. Man beobachtet bei den derben Massen häufig blättrige Zusammensetzung nach den Flächen des Octaëders, aber keine eigentlichen Blätterdurchgänge.

Der Bruch ist muschlig, der Glanz Glasglanz, zum Fettglanz geneigt. Undurchsichtig, sammtschwarzgrünlichschwarz, als Pulver graulichgrün. Das spec. Gewicht ist nach Breithaupt 4,49.

Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar und ertheilt den Flüssen Eisenfarbe. Der Zinkgehalt kann nicht deutlich nachgewiesen werden *). Es geschieht dieses aber leicht auf nassem Wege, nachdem das feine Pulver durch Schmelzen mit dem sechsfachen Gewicht von saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen worden. Man löst die Masse in heissem Wasser auf und präcipitirt durch Aetzammoniak in Ueberschuss. Der Niederschlag wird filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt. Das dadurch gefällte Schwefelzink giebt vor dem Löthrohre den charakteristischen Beschlag des Zinkoxyds, welcher mit Kobaltauflösung gefeuchtet und geglüht die bekannte grüne Farbe annimmt. — Die Analyse wurde mit 30 Gran auf nachstehende Weise durchgeführt. Das fein geriebene Pulver wurde mit dem sechsfachen Gewichte von saurem schwefelsaurem Kali im Platintiegel geschmolzen. Die etwas grün gefärbte Masse löste sich in heissem Wasser bis auf einen kleinen Rückstand von unzersetztem Mineral auf a). Der Rückstand wurde durch Kochen mit Kalilauge von der (zum Theil von der Reibschale herrührenden) Kieselerde befreit und dann gewogen.

Die Auflösung a) wurde mit Aetzammoniak gefällt und der Niederschlag b) filtrirt. Beim Eindampfen des Filtrats trübte sich die Flüssigkeit, es wurde etwas Salzsäure zugesetzt, wobei die Trübung verschwand, und dann abermals Aetzammoniak, welches noch ein merkliches Präcipitat c) hervorbrachte. Dieses Präcipitat, dessen Bildung etwas auffallend erschien, glaubte ich besonders analysiren zu müssen und behandelte es wie das von b), es zeigte sich aber von ähnlicher Beschaffenheit wie jenes und bestand in der Hauptsache aus Thonerde. Das Präcipitat

*) Nach Plattner bekommt man mit einem Gemenge von Soda und Borax Zinkbeschlag, ich konnte damit keine deutliche Reaction erhalten.

b) (und c), jedes für sich) wurde in Salzsäure aufgelöst und mit kohlensaurem Baryt gefällt und aus dem Niederschlage wie gewöhnlich Thonerde*) und Eisenoxyd geschieden und bestimmt, aus dem Filtrat des Niederschlages aber der Baryt durch Schwefelsäure geschieden und das Filtrat mit dem vom Niederschlage c) oben erhaltenen vereinigt. Aus diesen Filtraten wurde das Zink und Mangan mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen und weiter nach bekanntem Verfahren die Talkerde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt.

Der Niederschlag von Schwefelzink und Schwefelmangan wurde in Salzsäure aufgelöst, in einem Kolben in der Siedehitze mit kohlensaurem Kali die Oxyde gefällt und nach gehörigem Ausglühen der Niederschlag gewogen. Zur Scheidung des Mangans wurde dieser Niederschlag abermals in Salzsäure aufgelöst und mit kohlensaurem Kali wie vorher präcipitirt, dann der Niederschlag in Essigsäure aufgelöst, aus dieser Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas das Zink und weiter aus dem Filtrat mit Ammoniak das Mangan als Schwefelmangan gefällt. Letzteres wurde in Salzsäure aufgelöst und mit Chlorkalkauflösung das Mangan präcipitirt und weiter bestimmt. Es zeigte sich noch etwas eisenhaltig.

Es wurden auf diese Weise, für 100 Theile berechnet, erhalten:

Thonerde	44,66
Eisenoxyd	16,63
Zinkoxyd	24,00
Talkerde	3,05
Manganoxydul	1,30
unzersetzter Rückstand	10,00
	99,64.

*) Die Thonerde enthielt etwas Kieselerde, für 100 Theile des Minerals 1,6, welche ich als fremdartig nicht in Rechnung gebracht habe. Es ist kein Beweis für die Abwesenheit der Kieselerde, wie H. Rose anführt, wenn sich eine Spinellprobe mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen vollkommen in Wasser auflöst, wie ich mich noch durch einen besondern Versuch überzeugt habe; denn die aus einer solchen klaren Auflösung gefällte Thonerde, welche mit Kali extrahirt und weiter gefällt wurde, hinterliess, nach dem Glühen in Schwefelsäure aufgelöst, eine nicht unbedeutende Menge Kieselerde. Man hat daher die bei solchen Analysen erhaltene Thonerde immer noch darauf zu prüfen.

Daraus ergiebt sich mit Abzug des unzersetzten Rückstandes und mit der nöthigen Correction des Gehalts an Eisenoxyd und Eisenoxydul:

		Sauerstoff.	
Thonerde	49,73	23,27	26,17
Eisenoxyd	8,70	2,90	
Zinkoxyd	26,72	5,20	8,62
Eisenoxydul	8,04	1,78	
Talkerde	3,41	1,32	
Manganoxydul	1,45	0,32	
	98,05.		

Was nun die Frage betrifft, ob dieses Mineral als eine eigene Species anzusehen, so stellen sich dabei dieselben Schwierigkeiten ein, wie bei so vielen andern Verbindungen mit vicarirenden Mischungstheilen. Die rhomboëdrischen Carbonate geben uns hier in sofern vor anderen Species Aufschluss, als sie nicht tesseral krystallisiren und also die gleichen oder verschiedenen Winkel der Stammformen mehr einen Anhaltspunct zur Vereinigung oder Trennung ihrer Mischungen darbieten. Es scheint nämlich nach vielen Erfahrungen, dass vicarirende Mischungstheile zwar eine sehr ähnliche, aber doch nicht ganz gleiche Krystallisation haben, wenn sie in monoaxen Systemen krystallisiren. Wir bemerken daher, was natürlich im tesseralen Systeme nicht möglich ist, mit dem Wechseln der Basen kleine Winkeldifferenzen, und da gleichzeitig mancherlei Veränderungen der übrigen physischen Eigenschaften so wie des chemischen Verhaltens eintreten, so sind wir genöthigt, nicht nur die Grenzglieder mit *einer* Basis als Species gelten zu lassen, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die Mittelglieder. Ich habe mich bei mehreren Gelegenheiten darüber ausgesprochen, wie wir nicht alle sich zeigenden kleinen Differenzen bei der Aufstellung von Species berücksichtigen dürfen, weil wir sonst den Zweck der Wissenschaft, die Individuen der Mineralien durch ein systematisches Zusammenfassen und Gruppiren in grössern Einheiten zu überschauen, verlieren oder unmöglich machen würden. Aus diesem Grunde bin ich, ohne darum den Werth der Beobachtungen zu verkennen, mit einer grossen Anzahl der Breithaupt'schen Species nicht einverstanden, denn es scheint mir dabei die zulässige Grenze der Trennung überschritten. Die Hauptfrage stellt sich nun über diese Grenze, und wenn ihre Bezeichnung auch nicht mit vollkommener Sicherheit gegeben werden kann, so kann es doch

annäherungsweise geschehen und damit der bisher herrschenden Willkühr wenigstens einige Schranken gesetzt werden.

Wenn wir zwei Mischungen $\dot{Ca}\,\ddot{C}$ und $\dot{Mg}\,\ddot{C}$ kennen und es erscheint eine dritte $\dot{Ca}\,\ddot{C} + \dot{Mg}\,\ddot{C}$ mit einem constanten eigenthümlichen Winkel der Spaltungsform und mit eigenthümlichem chemischen Verhalten, so ist sie als Species zu betrachten und eine solche als Dolomit anerkannt; wenn nun aber die Quantität des kohlensauren Kalkes in einem solchen Dolomit etwas grösser oder kleiner gefunden wird, so ist deshalb noch keine neue Species anzunehmen, da sich die Differenz ungezwungen durch eine kleine Beimengung von Kalkspath oder Magnesit erklärt, während die gegentheilige Annahme Verbindungsgesetze fordern würde, welche sowohl an sich, als in Beziehung zu bisherigen Erfahrungen, sehr unwahrscheinlich erschienen. In der That sind die meisten solcher Mischungen nach Art inniger Gemenge zu betrachten und kleine Winkeldifferenzen dabei wohl erklärlich.

Wie es sich mit dem Dolomit verhält, verhält es sich mit ähnlichen andern Verbindungen, und man wird bei unbefangener Betrachtung dem Mesitinspath $\dot{Fe}\,\ddot{C} + \dot{Mg}\,\ddot{C}$ die Eigenthümlichkeit einer Species nicht absprechen. Weniger sicher sind die Verbindungen zu deuten, welche sich den nachstehenden Formeln nähern, z. B. $3\,\dot{Ca}\,\ddot{C} + 2\,\dot{Mg}\,\ddot{C}$ am Bitterkalk von Liebenstein und Kolozoruk, oder $2\,\dot{Ca}\,\ddot{C} + \dot{Mg}\,\ddot{C}$ am Gurhofian und den Spathen von Hall und Taberg, $\dot{Ca}\,\ddot{C} + 3\,\dot{Mg}\,\ddot{C}$ am Conit, $2\,\dot{Mn}\,\ddot{C} + 3\,\dot{Fe}\,\ddot{C}$ am Oligonspath etc., und wenn wir die drei ersten als Dolomite mit beigemengtem Kalkspath oder Magnesit betrachten und den Oligonspath als $\dot{Mn}\,\ddot{C} + \dot{Fe}\,\ddot{C}$ mit beikrystallisirtem Eisenspath, so begehen wir vielleicht einen Fehler, welcher aber gewiss nicht so gross ist, als wenn wir den Dolomit oder den Mesitinspath nur als ein Gemenge von $\dot{Ca}\,\ddot{C}$, $\dot{Mg}\,\ddot{C}$ und $\dot{Fe}\,\ddot{C}$ ansehen wollen, oder auch in das andere Extrem fielen, überhaupt jede kleine Differenz für wesentlich zu halten. Eine ähnliche Reihe vergleichbarer Verbindungen zeigt der Chrysolith.

Die Grenzglieder sind:

1) der eigentliche Chrysolith $\dot{Mg}_3\,\ddot{Si}$ (Talkchrysolith),

2) der Tephroit $\dot{Mn}_3\,\ddot{Si}$ (Manganchrysolith),

3) der Fayalit $\dot{Fe}_3 \ddot{\ddot{S}}i$ (Eisenchrysolith).

Als Mittelglieder finden sich:

4) der Kalktalk-Chrysolith $\dot{Ca}_3 \ddot{\ddot{S}}i + \dot{Mg}_3 \ddot{\ddot{S}}i$, vom Monte Somma, wozu vielleicht der Batrachit gehört,

5) der Knebelit $\dot{Mn}_3 \ddot{\ddot{S}}i + \dot{Fe}_3 \ddot{\ddot{S}}i$,

6) der Hyalosiderit und mehrere Olivine, namentlich die meteorischen, können als $\dot{Mg}_3 \ddot{\ddot{S}}i + \dot{Fe}_3 \ddot{\ddot{S}}i$ mit Ueberschuss von $\dot{Mg}_3 \ddot{\ddot{S}}i$ angesehen werden.

Aus 4 lernen wir ein neues Grenzglied des Chrysoliths, nämlich einen Kalkchrysolith $\dot{Ca}_3 \ddot{\ddot{S}}i$ kennen.

Es finden sich weiter in der Formation des Augits diese Verhältnisse von Grenz- und Mittelgliedern.

Die erstern sind:

1) der Wollastonit $\dot{Ca}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2$,

2) der Boltonit(?) $\dot{Mg}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2$,

3) der rothe Mangankiesel $\dot{Mn}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2$.

Die Mittelglieder, welche man kennt, sind:

4) der Diopsid $\dot{Mg}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2 + \dot{Ca}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2$,

5) der Hedenbergit $\dot{Fe}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2 + \dot{Ca}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2$, aus welchem sich ein neues Grenzglied $\dot{Fe}_3 \ddot{\ddot{S}}i_3$ ergiebt, welches auch bereits asbestartig von Gruner beobachtet worden ist *).

6) Der Rustanit kann als $\dot{Ca}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2 + \dot{Mn}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2$ mit Ueberschuss an rothem Mangankiesel angesehen werden.

7) Der Hypersthen ist im normalen Zustande wahrscheinlich $\dot{Mg}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2 + \dot{Fe}_3 \ddot{\ddot{S}}i_2$.

In allen diesen Mittelgliedern zeigt sich ein eigenthümlicher Charakter, der zur Aufstellung einer Species berechtigt, und *die Verbindung der Grenzglieder zu gleichen Mischungsgewichten* (1 : 1) ist dabei als vorzüglich ausgesprochen zu beobachten.

---

*) Die Analyse gab:

Kieselerde	43,9
Eisenoxydul	52,2
Talkerde	1,1
Thonerde	1,9
	99,1.

Der Fundort ist nicht angegeben. *Comptes rend. 1847, T. XXIV.*

Die zusammengesetzteren Hornblenden zeigen das nämliche Verhältniss und die Hornblende von Nordmark nach der Analyse von Bonsdorff stimmt hinlänglich mit der Verbindung der Grenzglieder $(\dot{C}a\,\ddot{S}i + \dot{M}g_3\,\ddot{S}i_2) + (\dot{C}a\,\ddot{S}i + \dot{F}e_3\,\ddot{S}i_2)$, wovon das erste als Tremolith bekannt ist, das letztere, wenn auch bisher nicht isolirt gefunden, doch eben so wahrscheinlich in die Formation gehört.

Eben so kann der Pistazit als aus gleichen Mischungsgewichten der Grenzglieder $\dot{C}a_3\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i$ (Zoisit) und $\dot{F}e_3\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i$ bestehend angesehen werden. Es berechnet sich daraus, annähernd an die Varietät von der Insel St. Jean, nach der Analyse von Beudant, folgende Zusammensetzung:

		Var. v. St. Jean:	
Kieselerde	41,10	41,0	
Thonerde	30,41	28,9	
Kalkerde	12,46	13,6	
Eisenoxydul	16,02	13,9	
	99,99	0,6	Manganoxydul
		100,0.	

Der Manganepidot zeigt dieselbe Annäherung an die Verbindung $(\dot{C}a_3\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i) + (\dot{C}a_3\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{M}n\,\ddot{S}i)$.

Es giebt aber noch zusammengesetztere Verbindungen dieser Art, an welchen die Theilnahme von drei und vier vicarirenden Basen nicht zu verkennen ist, und bei diesen wird eine Bestimmung der Grenze für die Aufstellung der Species noch schwieriger. Ich glaube aber, dass man, von den zweibasigen Verbindungen geleitet, in ähnlicher Weise die drei- und vierbasigen beurtheilen kann und dass, wenn in jenen bei unzweifelhaften Species (Mesitinspath, Diopsid, Pistazit etc.) beobachtet wird, dass die Grenzglieder zu gleichen Mischungsgewichten verbunden sind, auch für diese der normale Zustand, durch ein solches Gesetz bestimmt, angenommen werden darf.

Wenn man z. B. bei dem Augit von Björmyresweden nach der Analyse von H. Rose*) die Grenzglieder berechnet, so erhält man von

*) Kieselerde 54,08
Kalkerde 23,47
Talkerde 11,49
Eisenoxydul 10,02
99,06.

$$\dot{Ca}_3\,\ddot{Si}_2 = 49{,}26$$
$$\dot{Mg}_3\,\ddot{Si}_2 = 28{,}61$$
$$\dot{Fe}_3\,\ddot{Si}_2 = 18{,}58.$$

Dividirt man diese Zahlen durch die betreffenden Mischungsgewichte, nämlich für $\dot{Ca}_3\,\ddot{Si}_2 = 22{,}04$, für $\dot{Mg}_3\,\ddot{Si}_2 = 19{,}27$ und für $\dot{Fe}_3\,\ddot{Si}_2 = 25{,}04$, so ergeben sich

von $\dot{Ca}_3\,\ddot{Si}_2$ 2,23 Mischungsgewichte,
von $\dot{Mg}_3\,\ddot{Si}_2$ 1,48 „
von $\dot{Fe}_3\,\ddot{Si}_2$ 0,74 „

Wird 1,48 von 2,23 zur Bildung von $\dot{Ca}_3\,\ddot{Si}_2 + \dot{Mg}_3\,\ddot{Si}_2$ (Diopsid) abgezogen, so bleiben 0,75 $\dot{Ca}_3\,\ddot{Si}_2$, welche mit $\dot{Fe}_3\,\ddot{Si}_2$ zu Hedenbergit $\dot{Ca}_3\,\ddot{Si}_2 + \dot{Fe}_3\,\ddot{Si}_2$ verbunden sind. Es sind aber von diesem Hedenbergit 1,48 Mischungsgewichte gegen 2,96 Mischungsgewichte Diopsid enthalten, welche Zahlen sich wie 1 : 2 verhalten. Nach der Analogie mit den vorher angeführten Fällen kann dieser Augit als eine Verbindung der bekannten *Mittelglieder* $(\dot{Ca}_3\,\ddot{Si}_2 + \dot{Fe}_3\,\ddot{Si}_2) + (\dot{Ca}_3\,\ddot{Si}_2 + \dot{Mg}_3\,\ddot{Si}_2)$ angesehen werden mit Ueberschuss des letzteren oder beikrystallisirtem Diopsid *). Dass die Mischung von letzterem *zwei* Mischungsgewichte zeigt, kann wesentlich sein, es kann aber auch zufällig sein, denn dass bei gewissen Mengungen, wie bei den bekannten Verbindungen des Goldes und Silbers, stöchiometrische Verhältnisse vorkommen, welche den Schein der Gesetzmässigkeit haben, ist leicht begreiflich. Uebrigens werden die *wesentlichen* Verhältnisse dieser Art *öfter und an zahlreicheren Vorkomm-*

*) Was die thonerdehaltigen Augite betrifft, so hat schon Kudernatsch die Bemerkung gemacht, dass die Analysen noch am besten stimmen, wenn man nach Abzug der Basen für das Bisilicat den Rest als ein Trialuminat annimmt. Ich bin derselben Ansicht und es scheint mir sogar wahrscheinlich, dass dieses Aluminat als beigemengter Hercinit oder Eisenspinell $\dot{Fe}\,\ddot{Al}$ anzusehen sei, denn es ist gewiss auffallend, dass die thonerdehaltigen Augite eine *schwarze* Farbe besitzen, während die thonerdefreien, sogar mit grösserem Eisengehalt, eine *grüne* zeigen. So hat der angeführte thonerdefreie Augit von Björmyresweden, welcher grün ist, eine ähnliche Mischung wie die schwarzen thonerdehaltigen Augite aus der Rhön. Auch ist das Zusammenvorkommen von Augit und Pleonast am Vesuv wenigstens bekannt.

nissen verschiedener Fundorte beobachtet werden, als die zufälligen, und dieses ist ein wohl zu beachtendes Kriterium, welches im vorliegenden Falle mehr *gegen*, als *für* die Wesentlichkeit des Verhältnisses 1 : 2 spricht.

Bei den Granaten lässt sich ebenfalls nicht verkennen, dass die zusammengesetzteren derselben Verbindungen der Grenzglieder, vorherrschend zu gleichen Mischungsgewichten, sind. Der Granat von Ohlapian nach der Analyse von Karsten zeigt mit einem dominirenden Antheil von 75 p. C. die Verbindung der Grenzglieder ($\dot{M}g_3$ $\ddot{S}i$ + $\ddot{A}l$ $\ddot{S}i$) + ($\dot{F}e_3$ $\ddot{S}i$ + $\ddot{A}l$ $\ddot{S}i$) und ist daher eine eigenthümliche Species. Der Pyrop zeigt als vorherrschende Mischung das Grenzglied $\dot{M}g_3$ $\ddot{S}i$ + $\ddot{A}l$ $\ddot{S}i$. —

Was den Umstand betrifft, dass, wie Fuchs hervorhebt, (s. dessen Mineralogie, S. 114) bei solchen Gliedern eine eigentliche chemische Verbindung nicht anzunehmen sei, da sie einander zu ähnlich und keinen merklichen Gegensatz bilden, so kann zwar in einer gewissen Art an den Brongniartin, Barytocalcit und Gaylussit erinnert werden, deren Mischungstheile eben auch keinen sehr grossen Gegensatz bilden und die wohl Jeder als Species anerkennen wird; es kommt aber überhaupt nicht darauf an, ob diese Verbindungen Doppelsalze im gewöhnlichen Sinne heissen können oder nicht, sondern es ist vorzüglich darauf Rücksicht zu nehmen, ob eine gewisse Beständigkeit bei solchem Zusammenvorkommen beobachtet und ob dadurch ein Einfluss auf den allgemeinen Charakter des betreffenden Minerals ausgeübt wird. Es handelt sich davon, ob ein Vicariren isomorpher Mischungstheile für die Species überhaupt unbeachtet bleiben soll, oder ob bei bestimmten Verhältnissen desselben, welche sich wiederholt zeigen und den Charakter eines Minerals bedingen, diese Verhältnisse selbst bei Bestimmung der Species geltend gemacht werden sollen. Wollte man dem Vicariren keinen Antheil zur Begründung von Species einräumen, so müsste man auch den Kalkspath, Magnesit, Zinkspath, Eisenspath und Manganspath nur als Varietäten *einer* Species ansehen und diese von chemischer Seite allenfalls mit dem Zeichen $\dot{R}$ $\ddot{C}$ charakterisiren. Man könnte anführen, dass man ja bei der Krystallisation, bei dem Erscheinen der verschiedensten Formen, nicht anders verfährt, indem man sie nämlich in der Stammform gleichsam concentrirt, und

wer diese Verhältnisse nur oberflächlich erwägt, möchte wohl glauben, dass, wenn man von diesem Ṙ C̈ Mischungen wie Ċa C̈, Ṁg C̈, Ḟe C̈ etc. als besondere Species gelten lassen will, auch wohl ein Mineral, welches in Octaëdern, Hexaëdern und Rhombendodekaëdern krystallisirt, um dieser Gestalten willen in drei Species zu unterscheiden sein dürfte. Es ist aber in Beziehung auf die Krystallisation der wesentliche Unterschied, dass sie keine Veränderung der übrigen Eigenschaften, weder der physischen noch chemischen, hervorbringt, während der Wechsel einer vicarirenden Base auf specif. Gewicht, Farbe, Härte etc. und auf das ganze chemische Verhalten von entschiedenem Einflusse sein muss. Wenn es daher auch Mineralogen gegeben hat, welche in der eben angeführten Weise durch die Krystallisation Species unterschieden und aus dem hexaëdrischen und octaëdrischen Bleiglanz zwei Species gemacht haben, so hat es doch meines Wissens noch keinen gegeben, welcher Kalkspath, Zinkspath und Manganspath oder dergl. in *eine* Species vereinigt hätte. Man erkennt also an, dass das Wechseln vicarirender Mischungstheile Species bestimmen kann.

Wenn man nun, wie oben gesagt, in der Reihe der zusammengesetzteren rhomboëdrischen Carbonate, wie in den Formationen des Chrysoliths, Augits und anderer, vorzugsweise *solche* Mischungen mit einem eigenthümlichen Charakter auftreten sieht, in welchen sich Grenzglieder zu gleichen Mischungsgewichten vereinigen, so hat dieses Verhältniss ein Stimmrecht für die Species, ob es nun im Chemismus oder in einer andern, bis jetzt nicht bekannten Eigenthümlichkeit unorganischer Naturproducte begründet sein mag. — Fassen wir das im Vorhergehenden Dargelegte zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) *Grenzglieder* sind die Verbindungen von relativ gleicher Zusammensetzung und Krystallisation, wenn sie mit *einer* Basis vorkommen, oder im Falle sie aus zwei Verbindungen *verschiedener* Art bestehen, in jeder von diesen nur *eine* solche Basis vorhanden ist. Eine Reihe solcher Grenzglieder bildet das eigentliche mineralogische *genus*, oder was Fuchs eine chemische (später oryktognostische) *Formation* genannt hat. Dergleichen Grenzglieder sind die angeführten Carbonate Ċa C̈; Ṁg C̈; Ḟe C̈; Ṁn C̈; Ż̇n C̈, ferner die Silicate des Chrysoliths $\dot{M}g_3$ $\ddot{S}i$; $\dot{F}e_3$

$\ddot{S}i$; $\dot{M}n_3\ \ddot{S}i$ etc., oder des Augits $\dot{C}a_3\ \ddot{S}i_2$; $\dot{M}g_3\ \ddot{S}i_2$; $\dot{F}e_3\ \ddot{S}i_2$ etc., oder auch die zusammengesetzten Silicate des Granats $\dot{F}e_3\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ \ddot{S}i$; $\dot{C}a_3\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ \ddot{S}i$; $\dot{C}a_3\ \ddot{S}i + \ddot{F}e\ \ddot{S}i$ u. s. w.

2) Diese Grenzglieder, die wir mit A, B, C etc. bezeichnen wollen, verbinden sich zu *Mittelgliedern*, indem sie zu gleichen Mischungsgewichten zusammentreten. Dergleichen sind A + B; B + C; A + C u. s. f. und Beispiele dafür der Dolomit $\dot{C}a\ \ddot{C} + \dot{M}g\ \ddot{C}$; der Mesitinspath $\dot{M}g\ \ddot{C} + \dot{F}e\ \ddot{C}$; der Kalktalkchrysolith $\dot{C}a_3\ \ddot{S}i + \dot{M}g_3\ \ddot{S}i$; der Diopsid $\dot{C}a_3\ \ddot{S}i_2 + \dot{M}g_3\ \ddot{S}i_2$ etc., oder auch (mit Grenzgliedern, welche aus zweierlei Verbindungen bestehen) der Pistazit $(\dot{C}a_3\ \ddot{S}i + \dot{M}g_3\ \ddot{S}i_2) + (\dot{C}a_3\ \ddot{S}i + \dot{F}e_3\ \ddot{S}i_2)$; manche Hornblende $(\dot{C}a\ \ddot{S}i + \dot{M}g_3\ \ddot{S}i_2) + (\dot{C}a\ \ddot{S}i + \dot{F}e_3\ \ddot{S}i_2)$ etc. Die am deutlichsten als selbstständig erscheinenden Mittelglieder und die als am meisten verbreitet beobachteten zeigen diese einfache Art der Verbindung, weshalb auch die Wesentlichkeit anderer Verhältnisse wie 2 A + 3 B, 4 B + 5 C u. dergl. zweifelhaft wird.

3) Die Mittelglieder scheinen sich nach Art der Grenzglieder zu verbinden, so dass (A + B) sich mit einem (B + C) oder (A + C) vereinigt. Man könnte Verbindungen dieser Art *Zwischenglieder* nennen. So kann der erwähnte Augit von Björmyresweden als eine Verbindung der Mischungen des Diopsids und des Hedenbergits angesehen werden. Diese Verbindungen sind übrigens weit weniger deutlich ausgesprochen als die Mittelglieder und können wahrscheinlich auf diese reducirt werden, indem der Ueberschuss des einen oder andern Gliedes für die Species unwesentlich sein kann. Hierüber muss vorzüglich der physikalische Hauptcharakter eines betreffenden Minerals im Vergleich mit verwandten entscheiden. — Ich verkenne nicht, dass gegen die hier aufgestellte Ansicht mancherlei Einwendungen gemacht werden können, zur Zeit aber entbehren wir so sehr jedes Haltpunctes, wenn es sich um die Bestimmung der Species bei einer Mischung mit vicarirenden Bestandtheilen handelt, dass wohl jeder Beitrag zur Lösung der Aufgabe eine Berücksichtigung und Erwägung verdienen dürfte. —

Gehen wir zu der Formation des Spinells über, so finden wir den vorhergehenden ganz analoge Verhältnisse.

Wir kennen als Grenzglieder:

1) den eigentlich sogenannten Spinell $\dot{M}g\,\ddot{A}l$;
2) den Hercinit $\dot{F}e\,\ddot{A}l$;
3) das Magneteisenerz $\dot{F}e\,\ddot{\dot{F}}e$ und
4) den Gahnit $\dot{Z}n\,\ddot{A}l$, wenigstens weisen die Analysen deutlich auf einen solchen reinen Zinkspinell hin.

Als Mittelglieder sind bekannt:

5) Zeilanit oder Pleonast $\left\{\begin{matrix}\dot{M}g\\ \dot{F}e\end{matrix}\right\}\ddot{A}l$;

6) Chromeisenerz $\left\{\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{M}g\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\ddot{C}r\\ \ddot{A}l\end{matrix}$;

7) Franklinit $\left\{\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{Z}n\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\ddot{\dot{F}}e\\ \ddot{M}n\end{matrix}$;

8) Disluit $\left\{\begin{matrix}\dot{Z}n\\ \dot{M}n\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\ddot{A}l\\ \ddot{\dot{F}}e\end{matrix}$;

9) Chlorospinell $\dot{M}g\left\{\begin{matrix}\ddot{A}l\\ \ddot{\dot{F}}e.\end{matrix}\right.$

Diese Mischungen deuten als weitere Grenzglieder an: $\dot{F}e\,\ddot{C}r$; $\dot{M}g\,\ddot{\dot{F}}e$; $\dot{Z}n\,\ddot{A}l$ und auch $\dot{M}g\,\ddot{C}r$ und $\dot{M}n\,\ddot{\dot{F}}e$.

Nach der Analogie mit den Mittelgliedern der vorher angeführten Formationen lassen sich diese Spinell-Arten auch so betrachten:

der Pleonast als $\dot{F}e\,\ddot{A}l + \dot{M}g\,\ddot{A}l$ mit Ueberschuss von Spinell $\dot{M}g\,\ddot{A}l$;

der Chlorospinell als $\dot{M}g\,\ddot{\dot{F}}e + \dot{M}g\,\ddot{A}l$ mit Ueberschuss von Spinell $\dot{M}g\,\ddot{A}l$;

der Franklinit als $\dot{Z}n\,\ddot{M}n + \dot{F}e\,\ddot{\dot{F}}e$ mit Ueberschuss von Magneteisenerz $\dot{F}e\,\ddot{\dot{F}}e$;

das Chromeisenerz als $\dot{F}e\,\ddot{C}r + \dot{M}g\,\ddot{A}l$ mit Ueberschuss von $\dot{F}e\,\ddot{C}r$, oder auch als $\dot{F}e\,\ddot{C}r + \dot{M}g\,\ddot{C}r$ mit Hercinit;

der Disluit als $\dot{Z}n\,\ddot{A}l + \dot{M}n\,\ddot{\dot{F}}e$ mit Hercinit. —

Es ergiebt sich nach dem Gesagten sehr einfach, wie bei der Beurtheilung einer Mischung mit vicarirenden Mischungstheilen zu verfahren sei. Es sind nämlich zunächst die Grenzglieder, deren gewöhnlich nur zwei, A und B, und ihre Quantitäten

nach Mischungsgewichten zu berechnen. Ist die Verbindung dieser Grenzglieder die vorherrschende Menge der Mischung, so gehört das Mineral zu der durch sie charakterisirten Species; ist aber ihre Menge gegen den sich ergebenden Ueberschuss des einen Grenzgliedes z. B. A untergeordnet, so ist das Mineral zur Species A zu setzen als eine mit (A + B) gemengte *Varietät.*

Die Analyse des Magnesits aus dem Zillerthale von Stromeyer hat z. B. ergeben:

Kohlensaure Talkerde	84,79
kohlensaures Eisenoxydul	13,82
kohlensaures Manganoxydul	0,69
	99,30.

Dividirt man mit den entsprechenden stöchiometrischen Zahlen, so ergeben sich 15,91 Mischungsgewichte $\dot{M}g\,\ddot{C}$ und 1,90 Mischungsgewichte $\dot{F}e\,\ddot{C}$. Da es gewiss wahrscheinlicher ist, dass hier das $\dot{F}e\,\ddot{C}$ nach Art des Mesitinspaths mit $\dot{M}g\,\ddot{C}$ verbunden ist, als dass Magnesit und Eisenspath gleichsam nur neben einander liegen, so ist mit $\dot{F}e\,\ddot{C}$ das Mittelglied $\dot{F}e\,\ddot{C} + \dot{M}g\,\ddot{C}$ zu bilden. Es kommen daher auf 1,9 Mschg. des enthaltenen $\dot{F}e\,\ddot{C}$ eben so viele Mschg. von $\dot{M}g\,\ddot{C}$ und bleiben daher für letzteres 14,01 übrig, oder es sind in diesem Mineral 14 Mischungsgewichte Magnesit gegen 1,9 Mschg. Mesitinspath enthalten. Das Mineral gehört also zur Species Magnesit als eine mit Mesitinspath gemengte *Varietät.*

Wir sind aber genöthigt, hierbei gewisse Ausnahmen gelten zu lassen, nämlich in dem Falle, wo in der zusammengesetzten Verbindung ein Grenzglied als ein neues, bisher nicht isolirt gefundenes vorkommt, oder auch zum erstenmale an einem Mittelgliede theilnimmt. Der Chlorospinell enthält z. B. nur ungefähr 1 Mschg. von der Verbindung $\dot{M}g\,\ddot{\ddot{F}}e + \dot{M}g\,\ddot{\ddot{A}}l$ gegen 5 Mschg. gewöhnlichen Talkspinell $\dot{M}g\,\ddot{\ddot{A}}l$. Wenn wir also den Chlorospinell als eigene Species ansehen, so geschieht es nur relativ und ist dämit das in ihm enthaltene Grenzglied $\dot{M}g\,\ddot{\ddot{F}}e$ gemeint oder auch seine Verbindung zu $\dot{M}g\,\ddot{\ddot{F}}e + \dot{M}g\,\ddot{\ddot{A}}l$, und findet sich diese einmal im reinen Zustande, so wird ihre gegenwärtige Charakteristik manche Veränderung erleiden und der bis jetzt bekannte Chlorospinell wegen des vorherrschenden Talkspinells

zu dieser Species (Talkspinell) als eine mit Chlorospinell gemengte *Varietät* zu setzen sein.

Eben so mag der Plumbocalcit vorläufig als Species gelten, weil er eine besondere Verbindung $\dot{Ca}\,\ddot{C} + \dot{Pb}\,\ddot{C}$, wenn auch untergeordnet gegen das vorherrschende $\dot{Ca}\,\ddot{C}$, enthält, oder weil das Grenzglied $\dot{Pb}\,\ddot{C}$ zum erstenmale mit $\dot{Ca}\,\ddot{C}$ verbunden vorkommt. Findet sich aber diese Verbindung einmal rein, so ist der bisherige Plumbocalcit als eine Varietät des Kalkspaths anzusehen, welche mit jener Verbindung gemengt ist. Diese Fälle in der erwähnten Art gelten zu lassen, ist nothwendig, denn wollte man jederzeit bis zur Aufstellung einer Species das Vorkommen ihres völlig reinen Erscheinens abwarten, so würde solches der Wissenschaft nicht minder zum Nachtheil gereichen, als wenn man sich um jedes untergeordneten Mischungstheiles willen zu einer solchen Aufstellung berechtigt glaubte. Die zahlreichen und genauen Analysen, die wir von den Granaten haben, erweisen dieses hinlänglich und haben bis jetzt noch keine vollkommen reine Species herausgestellt, und es ist auch höchst wahrscheinlich, dass dergleichen bei solchen Mineralien ausserordentlich selten gefunden werden. Es ist dieser Fall in einer gewissen Art vergleichbar mit dem Vorkommen einer natürlichen Soole, die chemisch rein und vollkommen gesättigt wohl schwerlich jemals gefunden werden wird. Wir nehmen daher auch keinen Anstand, für den Thoneisengranat als normal die Formel $\dot{Fe}_3\,\ddot{Si} + \ddot{Al}\,\ddot{Si}$ zu schreiben, für den Thonkalkgranat $\dot{Ca}_3\,\ddot{Si} + \ddot{Al}\,\ddot{Si}$ u. s. w.

Dass eine Interpretation wie die von den Grenzgliedern etc. gegebene nicht als eine blos hypothetische anzusehen ist, dafür sprechen die mancherlei Erfahrungen, welche bestätigt haben, was man von zusammengesetzteren Verbindungen auf das Vorkommen der einfacheren und von dem Erscheinen der vicarirenden Mischungstheile in untergeordneten Quantitäten auf ihr Vorkommen in dominirenden zu schliessen berechtigt war. So hat man längst auf das Vorkommen des Hercinits $\dot{Fe}\,\ddot{Al}$ aus dem Pleonast geschlossen, ehe derselbe entdeckt worden ist, und nachdem das Vicariren von $\ddot{Cr}$, $\ddot{Fe}$ und $\ddot{Al}$ erkannt war, konnte der Uwarovit eben so erwartet werden, als das $\dot{Mg}\,\ddot{Fe}$ im Chlorospi-

nell. Als ein interessanter Beleg des Gesagten ist auch die neueste Arbeit von Ebelmen über die Bildung künstlicher Spinelle zu erwähnen, indem derselbe, nebst vielen andern, den Spinell $\dot{M}g\,\ddot{C}r$ dargestellt hat, welchen wir oben als ein Grenzglied im Chromeisenerz angedeutet haben. —

Es war wohl längst eine Lücke und ein Nachtheil für die Wissenschaft, dass man sich keine strengere Rechenschaft darüber zu geben versucht hat, mit welchem Werthe eine Mischung mit vicarirenden Mischungstheilen für die Species anzusprechen sei, denn indem man vorzüglich nur auf die gleichen oder ungleichen Bestandtheile nach Quantität und Qualität sah, musste man, consequent verfahrend, auch nothwendig in jene Zersplitterung von Species verfallen, die an Breithaupt und anderen Mineralogen so oft gerügt oder stillschweigend missbilligt worden ist.

Wollte man aber nur die Grenzglieder als Species gelten lassen, wie Fuchs vorgeschlagen hat, wobei die Sache freilich kurz abgemacht wäre, so möchte den Anforderungen der Naturforschung damit doch auch nicht befriedigend entsprochen werden. —

Was die Formeln betrifft, so werden einige kleine Abänderungen nothwendig, um sie der gegebenen Ansicht anzupassen. Um nämlich unterscheiden zu können, ob eine geregelte Verbindung von Grenzgliedern gemeint sei oder das eine oder andere nur untergeordnet und nicht zur Species gehörig zu betrachten, so dürften im letzteren Falle *kleine* Buchstaben zu gebrauchen sein. Die Puncte bei Oxyden oder die horizontalen Striche für die Doppelatome u. s. f. können dabei ganz wegbleiben, denn die anzubringende Klammer begreift ja ohnehin nur vicarirende Mischungstheile, und dass diese von analoger Zusammensetzung sind, weiss man. So kann z. B. der Mesitinspath geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix}\dot{M}g\\ \dot{F}e\end{matrix}\right\}\ddot{C},$$

der vorher erwähnte eisenhaltige Magnesit aber

$$\left.\begin{matrix}\dot{M}g\\ f\\ mg\end{matrix}\right\}\ddot{C};$$

für den Granat von Ohlapian kann man schreiben:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_3\\ \dot{Fe}_3\\ f\end{matrix}\right\} \ddot{Si} + \ddot{Al}\,\ddot{Si},$$

das heisst, die wesentliche Mischung ist $(\dot{Mg}_3\,\ddot{Si} + \ddot{Al}\,\ddot{Si}) + (\dot{Fe}_3\,\ddot{Si} + \ddot{Al}\,\ddot{Si})$, gemengt mit überschüssigem Thoneisengranat. Wäre das Mineral aber mit Eisenkalkgranat gemengt, so wäre zu setzen:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_3\\ \dot{Fe}_3\\ ca\end{matrix}\right\} \ddot{Si} + \left.\begin{matrix}\ddot{Al}\\ fo\end{matrix}\right\} \ddot{Si}.$$

In solchen Fällen würde die Reihenfolge von oben nach unten zeigen, dass in dem unwesentlichen Antheile das Silicat der Basis *ca* mit dem von der Basis *fo*, welches Zeichen man für Eisenoxyd gebrauchen kann, verbunden ist zu Eisenkalkgranat. Da in den obenan stehenden Zeichen der wesentlichen Mischung das Verbindungsgesetz schon angezeigt ist, so kann man bei den Zeichen des unwesentlichen Theiles zur Vereinfachung der Formel auch die Coëfficienten und Exponenten weglassen, weil die Klammer schon anzeigt, dass für sie dasselbe Gesetz gilt. —

Wenn man für den in Frage stehenden Spinell von Bodenmais die verbundenen Grenzglieder berechnet, so ergeben sich die Quantitäten derselben in folgenden Verhältnissen:

		Mischungsgewichte:
$\dot{Zn}\,\ddot{Al}$	60,05	5,23
$\dot{Fe}\,\ddot{Fe}$	12,47	0,86
$\dot{Mg}\,\ddot{Al}$	11,88	1,32
$\dot{Fe}\,\ddot{Al}$	10,02	0,92
$\dot{Mn}\,\ddot{Al}$	3,50	0,32
	97,92.	

Es ist daher dieser Spinell offenbar eine Mischung, welche der oben bezeichneten Classe der *Zwischenglieder* angehört, und in welcher der Gahnit in vorwaltender Quantität vorhanden, zugleich aber erscheint das Grenzglied $\dot{Fe}\,\ddot{Fe}$ in einer neuen Verbindung. Einigen wir mit Rücksicht auf die bekannten Spinelle

die Grenzglieder, so stellt sich die Combination des Pleonasts $\dot{M}g\ \ddot{A}l + \dot{F}e\ \ddot{A}l$ heraus mit einem neuen Mittelgliede $\dot{Z}n\ \ddot{A}l + \dot{F}e\ \ddot{\ddot{F}}e$, welches letztere sein Analogon am Franklinit $\dot{Z}n\ \ddot{\ddot{M}}n + \dot{F}e\ \ddot{\ddot{F}}e$ hat, wobei aber das Manganoxyd durch Thonerde vertreten ist. Ich bin erst durch die Berechnung auf einen Gehalt dieses Spinells an $\dot{F}e\ \ddot{\ddot{F}}e$ aufmerksam gemacht worden, und in der That wirken auch Stücke, welche ganz frei von dem öfters beibrechenden Magnetkies sind und mit Salpetersäure behandelt keine Reaction auf Schwefelsäure geben, deutlich auf eine empfindliche Magnetnadel. Dass aber das Magneteisenerz nicht wohl von einer gewöhnlichen Einmengung herrührt, beweist der Umstand, dass es aus dem feinen Pulver mit dem Magnet nicht ausgezogen werden kann und dass dieses auch nach der Behandlung mit concentrirter Salzsäure noch auf die Magnetnadel wirkt. Ohne völliges Aufschliessen wird nur ein sehr kleiner Theil von Eisenoxydoxydul aufgelöst, wie auch das $\dot{N}a\ \ddot{\ddot{S}}$ aus dem Brongniartin durch Wasser aufgelöst wird, obwohl es gewiss wesentlich zu seiner Mischung gehört. Dieser Spinell ist daher als eine neue Species zu bezeichnen, wenn auch die Verbindung, welche damit gemeint ist, wie im Chlorospinell nur in untergeordneter Menge auftritt.

Da aber der von Breithaupt gegebene Name *spinellus superior* nicht in die Reihe der gewöhnlichen Mineralnamen passt und es auch ziemlich unwahrscheinlich ist, dass eine solche lateinische Nomenclatur allgemeinen Eingang finden werde, denn dazu müsste man sich vorerst auch über eine lateinische Terminologie (und über ein System) vereinigen, so gebe ich diesem Spinell den Namen *Kreittonit*, von *κρείττων*, stärker, auch mächtiger, *major*, welcher Name an den von Breithaupt gegebenen erinnert und sich wie dieser auf das höhere specifische Gewicht des Minerals vor dem anderer ähnlicher Spinelle bezieht.

XII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Magnetkieses.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Academie.)

Der Verfasser sucht zu beweisen, dass der Magnetkies nur eine einzige Gattung ausmache, deren chemische Zusammensetzung durch die Formel $\dot{Fe}_5 \dddot{Fe}$ zu bezeichnen sei, und dass weder der Magnetkies von Barèges, dessen chemische Zusammensetzung nach Berzelius durch die Formel $\dot{Fe} \dddot{Fe}$, noch der Magnetkies von Bodenmais, dessen chemische Zusammensetzung nach dem Grafen Schaffgotsch durch die Formel $\dot{Fe}_9 \dddot{Fe}$ ausgedrückt wird, von dem übrigen Magnetkiese zu trennen sei.

Der Verf. widerlegte ferner die von Breithaupt aufgestellte und von Frankenheim, v. Kobell und Rammelsberg angenommene Meinung, dass der Magnetkies Einfach-Schwefeleisen $\dot{Fe}$ sei, weil er die Form von anderen Einfach-Schwefel-, Arsenik- und Antimon-Metallen habe; denn der Magnetkies hinterlässt bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure einen Rückstand von Schwefel, der in ihm nicht als eingemengt angenommen werden kann, da derselbe durch Schwefelkohlenstoff nicht auszuziehen ist und eine geschliffene und polirte Fläche beim Magnetkies nicht die geringste Ungleichartigkeit der Masse zeigt. Das Einfach-Schwefeleisen ist auch eine vom Magnetkiese ganz verschiedene Verbindung, da letzteres magnetisch, ersteres aber ganz unmagnetisch ist und der Magnetkies ein viel geringeres specifisches Gewicht als das Zweifach-Schwefeleisen $\dddot{Fe}$ hat, obgleich doch sonst alle bekannten niedrigern Schwefelungsstufen ein höheres specifisches Gewicht haben, als die höheren. Der Magnetkies hat nämlich nur ein specifisches Gewicht 4,62, während das Zweifach-Schwefeleisen im Eisenkiese ein specifisches Gewicht 5,03

und im Speerkiese ein specifisches Gewicht 4,86 hat *). Dieses niedrigere specifische Gewicht des Magnetkieses beweist nicht nur, dass er eine von dem Einfach-Schwefeleisen verschiedene Schwefelungsstufe, sondern auch eine Verbindung zweier verschiedener Schwefelungsstufen sei.

Die Form des Magnetkieses, die eine Combination eines Hexagon-Dodekaëders mit dem ersten sechsseitigen Prisma und der geraden Endfläche ist, kann nach dem Verf. nicht in Anschlag gebracht werden, da diese Form eine solche ist, die sehr verschieden zusammengesetzten Verbindungen zukommt, indem nicht allein die oben genannten Verbindungen, sondern auch einfache Metalle wie Arsenik, Antimon, Tellur und Oxyde wie Eisenglanz, Chromoxyd und Korund eine dem Magnetkiese sehr ähnliche Form besitzen. Es scheint daraus hervorzugehen, dass in gewissen Fällen durch Gruppirung ganz verschiedenartig geformter Atome doch Verbindungen mit gleichen Formen entstehen können, wenn auch diese Formen nicht zum regulären Krystallisationssysteme gehören, wo allerdings diese Fälle am häufigsten sind und also auch die Bedingungen zur Hervorbringung der gleichen Form am ersten zutreffen mögen.

XIII.

Ueber eine neue quantitative Bestimmung des Arseniks, Antimons und Zinns.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Academie.)

Das Chlorammonium kann durch seine Eigenschaft, mehrere Oxyde bei erhöhter Temperatur zu zersetzen und mit den Metal-

*) Das specifische Gewicht des künstlich dargestellten Einfach-Schwefeleisens fand der Verf. nur 4,73, zwar immer höher als das des Magnetkieses, aber niedriger als das des Eisenkieses, was jedoch offenbar nur von der Porosität der angewandten Masse herrührte.

len derselben leicht sich verflüchtigende Chloride zu bilden, auf mannigfaltige Weise in der analytischen Chemie benutzt werden.

Es ist bekannt, mit welchen Schwierigkeiten die Trennung der Säuren des Arseniks und des Antimons, so wie die des Zinnoxyds von den Basen verknüpft ist. Diese Schwierigkeiten werden noch bedeutender, wenn das Salz der metallischen Säure in Wasser und in Chlorwasserstoffsäure gar nicht oder nur sehr schwer löslich ist. Diess ist aber häufig der Fall, wenn ein solches Salz geglüht worden ist, was oft nöthig ist, wenn man den ganzen Wassergehalt unmittelbar bestimmen will.

Man kann diese Schwierigkeiten in vielen Fällen durch die Anwendung des Chlorammoniums umgehen.

Hat man ein Salz von alkalischer Base mit einer der genannten Metallsäuren zu untersuchen, so braucht man es nur nach dem Glühen und Wägen im fein gepulverten Zustande mit der fünf- bis achtfachen Menge von gepulvertem reinem Chlorammonium zu mengen und das Gemenge in einem kleinen Tiegel von Berliner Porcellan, auf den man einen concaven Platindeckel legen kann, über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zur Verflüchtigung des Chlorammoniums zu glühen. Es bleibt das Alkali als Chlormetall zurück, dessen Menge sehr genau unmittelbar bestimmt werden kann. So lange das Chlorammonium sich verflüchtigt, ist die Temperatur so niedrig, dass nichts von dem alkalischen Chlormetall entweichen kann; nach der Verflüchtigung des ammoniakalischen Salzes mässigt man die Hitze, so dass der Rückstand im Porcellantiegel nicht zum Schmelzen kommt. Man mengt ihn nach dem Wägen mit einer neuen Menge von Chlorammonium und glüht von Neuem, um zu sehen, ob dadurch das Gewicht des Rückstandes dasselbe bleibt, oder sich verringert, in welchem Falle die Behandlung mit Chlorammonium wiederholt werden muss. Bisweilen ist durch den Zutritt der Luft der Platindeckel mit einem Hauche der metallischen Säure beschlagen, namentlich mit Zinnoxyd, wenn zinnsaure Verbindungen untersucht werden. Man bestreut in diesem Falle bei dem folgenden Glühen den Deckel mit etwas von dem ammoniakalischen Salze.

Es wurden auf diese Weise arseniksaures und antimonsaures Natron, so wie zinnsaures Kali untersucht; die erhaltenen Mengen der alkalischen Chlormetalle entsprechen so vollkommen den

Gehalten an Alkali in den Salzen, wie man dieselben kaum durch andere Untersuchungen zu finden im Stande sein wird. Bei dem arseniksauren Natron war nur ein einmaliges, beim antimonsauren Natron ein fünfmaliges, beim zinnsauren Kali ein dreimaliges Glühen mit Chlorammonium erforderlich.

XIV.

Ueber die Zersetzung des Spatheisensteins in höherer Temperatur.

Von

E. Glasson.

Der Verf. sagt in seiner Abhandlung (Annal. d. Chemie und Ph. LXII, 89), dass ein Spatheisenstein von Biber, der in 100 Th. aus 85,48 kohlensaurem Eisenoxydul, 6,79 kohlensaurem Manganoxydul, 4,66 kohlensaurer Talkerde, 2,00 kohlensaurem Kalk und 0,48 unlöslichem Rückstand = 99,41 bestand, beim Erhitzen in einer Probirröhre unter lebhaftem Verknistern in kleine Rhomboëder zerfiel und, wenn er in einer schwer schmelzbaren Glasröhre erhitzt wurde, ein Gasgemenge lieferte, welches über Quecksilber aufgefangen wurde. Die Kohlensäure wurde daraus durch Kali entfernt, um das Verhältniss derselben zum Kohlenoxyd zu bestimmen. In dem Folgenden ist das Ergebniss der Reihenfolge nach zusammengestellt:

	Gesammtvolumen des Gases.	Volumen des Kohlenoxyds.	Raumverhältnisse von CO_2 : CO.
1.	293	23	11,7 : 1
2.	248	20	11,4 : 1
3.	338	25	12,5 : 1
4.	362	25	13,5 : 1
5.	334	46	6,2 : 1
6.	258	35	6,3 : 1
7.	282	44	5,4 : 1
8.	342	60	4,7 : 1
9.	340	60	4,7 : 1
10.	380	56	5,8 : 1
11.	302	44	5,8 : 1
12.	324	64	4,1 : 1
13.	302	60	4,0 : 1
14.	324	60	4,4 : 1
15.	340	52	5,5 : 1
16.	324	74	3,4 : 1
17.	100	26	3,0 : 1
18.	334	66	4,0 : 1
	5527	840	5,5 : 1.

Lässt man die ersten vier kohlensäurereichen Proben hinweg, so erhält man das Verhältniss von Kohlensäure zu Kohlenoxyd = 4,7 : 1. Der Glührückstand entspricht der Zusammensetzung: $Fe_2 O_3 + 4 \left\{ \begin{matrix} Mn\ O \\ Fe\ O \end{matrix} \right.$. Berücksichtigt man nun das Endresultat, so lässt sich die Zersetzung des Eisenspaths bei höherer Temperatur durch folgende Formel ausdrücken:

$$6\,(Fe\,O + C\,O_2) = 4\,Fe\,O + Fe_2\,O_3 + 5\,C\,O_2 + C\,O.$$

XV.

Ueber die Krystallisation des Schwefels.

Von

L. Pasteur.

Wie Mitscherlich gezeigt hat, sind die durch Schmelzen des Schwefels erhaltenen Krystalle schiefe Prismen mit rhombischer Basis, deren Flächenwinkel 90° 32′ ist. Der Winkel der Grundfläche gegen die Seitenflächen ist 94° 6′. Mitscherlich hat stets die Grundform verschiedenartig modificirt und verwachsen gefunden. Diese durchsichtigen Krystalle werden nach einiger

Zeit undurchsichtig und sind dann umgewandelt in rhombische Octaëder (1- und 1axig). Die natürlichen, oder durch Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle sind vorherrschend rhombische Octaëder, meistens verschiedenartig modificirt.

Man hat geglaubt, dass der bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Schwefelkohlenstoff krystallisirte Schwefel stets die Form des natürlichen Schwefels habe; ich habe durch Selbstverdunstung einer schwefelkohlenstoffigen Schwefellösung beide mit einander unvereinbaren Formen des Schwefels gleichzeitig erhalten. Die schiefen Prismen mit rhombischer Basis bieten die primitive Form ohne alle Modification dar. Diese Krystalle, anfangs durchsichtig, von schöner gelber Farbe, ähnlich den octaëdrischen Krystallen, wurden bald undurchsichtig, zerreiblich und strohgelb; sie unterschieden sich daher sehr bald von den Octaëdern, die sie umgaben. Durch das Mikroskop liess das Pulver derselben keine Krystallform erkennen.

Es kann also der Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff auch in seiner natürlichen Form krystallisiren, dann aber in der primitiven Form, ohne Modificationen. Es ist diess gewiss sehr selten, denn es ist bisher noch nicht beobachtet worden. Es ist jedenfalls sehr merkwürdig, aus einer und derselben Lösung, stets gleichartig bis auf sehr geringe Schwankungen der Temperatur und Concentration, verschiedenartige Krystalle anschiessen zu sehen. *(Compt. rend. XXVI, 41.)*

XVI.

Notizen.

1. *Salpetersaurer Amyläther.* W. Hofmann hat diesen Aether dargestellt, indem er Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl bei Gegenwart von vielem salpetersaurem Harnstoff einwirken liess. Die Verbindung ist flüssig, farblos, von unangenehmem Geruch, welcher an den der Wanzen erinnert, kaum löslich in Wasser, siedet bei 140°. Er besteht aus $C_{10}\ H_{11}\ O, N\ O_5$. Kali zerlegt ihn, indem Salpeter und Fuselöl erzeugt wird.

(Compt. rend. XXVI, 184.)

2. *Medjidit* nennt Laurence Smith ein Uranmineral, welches er auf Pechblende von Andrinople gefunden hat; es besteht aus $U_2 O_3$, $S O_3$ + Ca O, $S O_3$, H O.

3. *Liebigit* nennt Derselbe ein zweites daselbst gefundenes Uranmineral, bestehend aus $U_2 O_3$, $C O_2$ + Ca O, $C O_2$ + 20 H O. *(Ibid.)*

4. *Zinkoxydweiss* statt Bleiweiss, schon öfter in der Oelmalerei empfohlen, wird von Neuem von Lassaigne in Erinnerung gebracht. Ein Porträt, 1821 gemalt, auf welchem Wäsche allein damit gemalt, die Haut damit gemischt ist, hat sich vortrefflich gehalten. Das Oel ist, um es schneller trocknen zu machen, mit etwas schwefelsaurem oder essigsaurem Zinkoxyd versetzt worden. *(Ibid. p. 180.)*

XVII.

Ueber die Beständigkeit der ätherschwefelsauren Salze.

Von

R. F. Marchand.

Die Leichtigkeit, mit welcher die ätherschwefelsauren Salze sich zerlegen, übertrifft die meisten Salze der übrigen, mit Schwefelsäure gepaarten Säuren. Die naphtalinschwefelsauren Salze lassen sich ganz unverändert aufbewahren und ertragen eine hohe Temperatur, ehe sie sich zersetzen; eben so können die benzoë- und benzinschwefelsauren Salze sehr hoch erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Auch die ätherphosphorsauren Salze sind viel stabiler, als man der Analogie mit den ätherschwefelsauren nach erwarten sollte.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich der ätherschwefelsaure Baryt zerlegt, wenn er nur bis nahe dem Siedepunct des Wassers erwärmt wird, ist die Ursache gewesen, dass man lange Zeit die Zusammensetzung der Säure verkannt hat.

Seit zwölf Jahren habe ich eine Anzahl von ätherschwefelsauren Salzen aufbewahrt; einige zeigten sich vollkommen un-

verändert, während andere gänzlich zerlegt waren. Völlig erhalten und in der Auflösung weder sauer noch auf schwefelsaure Salze reagirend, fand ich das Salz des Kali's, Natrons, Ammoniumoxyds, des Lithions. Von den alkalischen Erdsalzen war nur das Magnesiasalz unverändert geblieben, von den Metalloxydsalzen das des Kupferoxyds, des Nickel- und Kobaltoxyds, des Zinkoxyds.

Völlig zersetzt war zuerst das Strontiansalz.

Als die Krystalle des Barytsalzes noch ganz durchsichtig waren, hatte sich dieses bereits mit einer sauren Flüssigkeit bedeckt und entwickelte einen angenehmen Weingeruch. Bald war alle Strontianerde in schwefelsaures Salz verwandelt.

Diesem Salze folgte zunächst das Barytsalz. In der Auflösung war keine Baryterde enthalten und die Flüssigkeit enthielt eine sehr unbedeutende Menge einer mit Schwefelsäure verbundenen organischen Substanz. Sie reichte nicht hin, um die Zusammensetzung derselben zu finden und zu entscheiden, ob freie Aetherschwefelsäure sich darin befand, oder ob eine ähnliche Verbindung entstanden sei.

Kocht man eine Auflösung von ätherschwefelsaurer Baryterde, so setzt sich eine Zeit lang fortwährend schwefelsaurer Baryt ab, die Flüssigkeit wird sauer. Neutralisirt man sie und kocht von Neuem, so kommt man zuletzt auf einen Punct, wo sich die Lösung des Barytsalzes nicht mehr zerlegt. Abgedampft bilden sich Krystalle, welche dieselbe Zusammensetzung haben wie der ätherschwefelsaure Baryt. Das Salz, welches unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet war, wurde analysirt. 1,228 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,739 Grm. schwefelsauren Baryt = 60,1%. Die Rechnung würde ergeben 60,07%.

Dennoch scheint dieses Salz nicht ätherschwefelsaurer Baryt zu sein. Gerhardt*) hat dieselbe Beobachtung gemacht und hält gleichfalls das Salz für ein von dem ätherschwefelsauren verschiedenes.

Nicht vollständig zersetzt war der ätherschwefelsaure Kalk, der sich am besten hält, wenn er frei von anhängender Feuchtigkeit aufbewahrt wird.

*) Grundriss der organ. Chemie, Bd. I, S. 400.

Die ätherschwefelsaure Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Uranoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd hatten sich völlig zerlegt.

Aus der sauren Flüssigkeit konnte kein Weinöl erhalten werden.

XVIII.
Analyse der Hopfenasche.

Von

Henry Watts.

(Philosoph. Magaz. January 48, p. 54.)

(Im Auszuge mitgetheilt.)

Der zu folgenden Analysen angewendete Hopfen war von der Grope genannten Varietät und stammte aus Hawkhust in Kent von einem guten, aus einem sandigen Lehm bestehenden Boden. Es wurden 12 Centner pr. Acker erzeugt; die zur Analyse gebrauchte Menge wurde genommen, sobald sie aus dem Trockenofen kam, abgekühlt und verpackt worden war.

Dieser Hopfen verlor beim Trocknen bei 100° 11,5 p. C. 1000 Gran desselben Hopfens in einem Tiegel in vier verschiedenen Versuchen verbrannt, gaben 62, 65, 67, 64 Gr. Asche. Im Mittel 64, 5 oder 6, 5 p. C. Dem Anschein nach war diese Asche sehr eisenhaltig.

Die qualitative Analyse ergab als in Wasser lösliche Bestandtheile: Kali, ein wenig Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselerde und Chlor; die in Wasser nicht löslichen Bestandtheile waren: Kalk, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd mit Kohlensäure und Phosphorsäure, ausserdem eine beträchtliche Menge Kieselerde und unverbrannte Kohle.

Quantitative Analyse. Die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile betrug 35,77, die der unlöslichen 64,23 p. C.; aus der quantitativen Untersuchung geht hervor, dass die Phosphorsäure, Kohlensäure und Kieselsäure in dem löslichen sowohl, als auch unlöslichen Theile der Asche enthalten sind. Die Gesammtmenge der Phosphorsäure wurde annähernd auf 14,64 p. C. ge-

schätzt. Die Gesammtmenge der Kieselsäure betrug in dem löslichen Theile 2,44, in dem unlöslichen 15,44, die Totalmenge folglich 17,88. — Die Menge der Kohlensäure betrug in dem löslichen Theile 2,16 und in dem unlöslichen Theile 8,85, im Ganzen also 11,01 p. C. — Die Gesammtmenge des Kalkes betrug 14,15 p. C., wovon 7,97 an Phosphorsäure und 6,18 an Kohlensäure gebunden waren. Die Talkerde betrug 5,34 p. C., nämlich 1,60 als phosphorsaure und 3,74 als kohlensaure Talkerde; die Gesammtmenge der Alkalien betrug 20,11 p. C. Von dieser Menge wurde eine 2,26 Chlor entsprechende Menge Sauerstoff = 0,51 abgezogen.

Die Resultate der Analyse sind zusammengestellt folgende:

I. Säuren:

Phosphorsäure	14,64
Schwefelsäure	8,28
Kieselerde	17,88
Kohlensäure	11,01
Chlor	2,26
	54,07.

II. Basen:

Kali	19,41	
Natron	0,70	
Kalk	14,15	
Talkerde	5,34	
Thonerde	1,18	
Eisenoxyd	2,71	
	43,49	
Davon abgezogen:	0,51	Sauerstoff
	42,98	
Kohle und Verlust:	2,92	
	100,00.	

Gruppirung der Bestandtheile.

I. In Wasser lösliche Substanz:

Chlornatrium	1,32
Chlorkalium	3,09
kohlensaures Kali	6,79
schwefelsaures Kali	18,05
dreibas. phosphors. Kali	2,50
kieselsaures Kali	3,83
	35,58.

	Transport	35,58
II. In Säuren lösliche Substanz:		
Kohlensaurer Kalk	11,04	
kohlensaure Talkerde	7,73	
phosphorsaurer Kalk	14,64	
phosphorsaure Talkerde	4,37	
phosphorsaure Thonerde	3,68	
phosphorsaures Eisenoxyd	4,57	
		46,03
III. Unlösliche Substanz:		
Kieselerde u. s. w.	15,44	
Kohle	2,82	
		18,26
		99,87.

Die Summe der auf diese Weise gefundenen löslichen Bestandtheile 35,58 differirt um 0,19 von den direct bestimmten. Die Summe der in Wasser unlöslichen Substanzen, 46,03 + 18,26 = 64,29 differirt um 0,06 von der direct bestimmten Menge 64,23. Der Verlust bei der ganzen Substanz betrug 0,13 p. C.

Menge der durch den Hopfen einem Acker Land entzogenen Substanzen.

Wie im Anfange angegeben wurde, erzeugt ein Acker Land 12 Centner Hopfen und die Menge der Asche beträgt 6,5 p. C.; die Menge des auf einem Acker erzeugten Hopfens würde demnach 87 Pfd. 6 Unzen Asche geben; daraus lässt sich leicht die Menge der verschiedenen, dem Boden entzogenen Substanzen berechnen. Bei dieser Berechnung wurde das Kraut nicht mit berücksichtigt, da es als Dünger dem Boden bleibt.

Die Menge dieser Substanzen ist folgende:

Phosphorsäure	12	Pfd.	13	Unzen
Kali	17	„	0	„
Kalk	12	„	6	„
Talkerde	4	„	11	„
Schwefelsäure	7	„	4	„
Kieselerde	15	„	10	„
Thonerde, Eisenoxyd und Kochsalz	6	„	15	„
	76	Pfd.	11	Unzen.

XIX.

Zusammensetzung des Bluts.

Chatin und Bouvier fanden bei der Untersuchung des Bluts Scorbutischer:

1) eine grössere Faserstoffmenge, bereits durch Andral, Becquerel und Rodier angegeben (d. Journ. XLI, 350);
2) eine Verminderung der Plasticität des Faserstoffs;
3) eine Verminderung der Blutkörperchen;
4) eine Veränderung des Eiweisses, welches erst gegen + 74° C. gerinnt;
5) eine etwas bedeutendere Alkalität.

Die Schwierigkeiten, den Faserstoff des Menschenbluts völlig abzuscheiden, führten sie darauf, dasselbe mit einem Thierblut zu vermischen, welches sehr plastischen Faserstoff enthält, z. B. das des Schweines. Der Faserstoff des Thierbluts schliesst den des Menschenbluts völlig ein. *(C. R. XXVI, 171.)*

XX.

Arseniksaures Uranoxyd-Kupferoxyd.

(Aus einem Briefe des Herrn Dr. Werther in Berlin an Erdmann.)

Den Uranit künstlich darzustellen, ist mir nicht gelungen. Dagegen habe ich ein dem phosphorsauren, d. h. dem Chalkolith, entsprechendes arseniksaures Doppelsalz dargestellt. Man erhält es, wenn $(\ddot{U} + \dot{H})\ddot{A}s_1 + 8\dot{H}$ mit dem basisch-essigsauren Kupferoxyd (durch Ausziehen des Grünspans mit Wasser erhalten) gekocht wird. Es ändert das gelbe Salz seine Farbe in eine grünliche um und das 1 Atom basisches Wasser wird durch Kupferoxyd ersetzt. Die Analyse bestätigte die voraussichtliche Zusammensetzung, denn 1,072 Grm. des Salzes verloren beim Glühen 0,162 = 15,1% $\dot{H}$ und gaben, mit kohlensaurem Natron geglüht, den Rückstand in Salpetersäure gelöst und mit Schwe-

felwasserstoff behandelt, 0,079 Ċu und 0,578 Uranoxydoxydul = 0,5891 Uranoxyd. Die Formel $(\dot{C}u + \ddot{U}_2)\ddot{A}s + 8\dot{H}$ verlangt:

		Gefunden.
Kupferoxyd	7,72 p. C.	7,37
Uranoxyd	55,85 —	54,95
Arsensäure	22,41 —	—
Wasser	14,02 —	15,1.

Literatur.

Praktische Anleitung zur Ausführung quantitativer chemischer Analysen. Für Anfänger bearbeitet von Dr. Ed. Schweizer, Privatdocent an der Universität etc. zu Zürich. Bevorwortet von Prof. Dr. Löwig. Chur, Druck und Verlag von F. Wassali, in Commission der Grubenmann'schen Buchhandlung. 1848. 8. 158 S.

Regnault's Lehrbuch der Chemie. Aus dem Französischen übersetzt v. Dr. Boedeker. Erste Lief. Berlin, Duncker und Humblot. 1848. 12 Sgr. Das Ganze werden 4 Bde.

Manipulations électrochimiques appliquées aux Arts et à l'Industrie, par Brandely.

Théses de Chimie et de Physique, par M. Cahours. 1845.

Sur certains Phénomènes d'ignition voltaique et de décomposition de l'eau en ses gaz constituants par la chaleur, p. Grove, traduit de l'anglais par Louget. Bruxelles.

Essay sur une espèce de Navigation aérienne rapide par Deckherr. Montbelliard.

Faites nouveaux de Toxicologie, observés par Girardin et Morin. Rouen.

Die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande, mit besonderer Berücksichtigung ihres technischen und analytischen Theiles. Dargestellt v. A. Schrötter. 2. Bd. Bog. 1—10. Wien 1848.

Streifzüge im Gebiete der exacten Physiologie. Eine Streitschrift gegen Herrn Prof. G. Valentin v. Dr. A. Volkmann. 1847.

System der anorganischen Chemie als Leitfaden zum Studium der theoretischen Chemie. Bearbeitet von Dr. O. Bernh. Kühn, ordentlichem Prof. der theoretischen Chemie an der Universität zu Leipzig. Göttingen, Verlag von Vandenhoek und Ruprecht. 1848. 8. 729 S.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie; von Jacob Berzelius. Sieben und zwanzigster Jahrgang. Zweites Heft: Pflanzenchemie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1848.

XXI.

Ueber ein neues Product der trocknen Destillation des Holzes.

Von

Dr. *Ed. Schweizer.*

(Aus Nr. 21 der Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft von Zürich vom Verf. mitgetheilt.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Bestandtheile des *rohen Holzgeistes* habe ich eine Substanz aufgefunden, welche meines Wissens noch nicht beobachtet wurde und welche in einer interessanten Beziehung zu dem von Scanlan entdeckten und von Gregory und Apjohn näher untersuchten *Pyroxanthin* (Eblanin) steht. —

In Folgendem theile ich die Erfahrungen, die ich bis jetzt über diesen Gegenstand gewonnen habe, mit, nachdem ich diejenigen Angaben der genannten Chemiker über das Pyroxanthin, die dabei zur Sprache kommen, vorausgeschickt habe.

Das Pyroxanthin ist nach Gregory*) in dem rohen Holzgeiste ursprünglich enthalten und wird aus demselben auf folgende Weise dargestellt:

Es werden von dem rohen Holzgeiste etwa 15% abdestillirt. Das braungelbe saure Destillat wird hierauf mit Kalkhydrat versetzt, wodurch die vorhandene Essigsäure neutralisirt und der färbende Stoff theils abgeschieden, theils mit Kalk verbunden niedergeschlagen wird. Unterwirft man das Ganze nun einer neuen Destillation, so geht der Holzspiritus farblos über, während ein tief gefärbter Rückstand bleibt, der aus essigsaurem Kalk und Pyroxanthin besteht. Man behandelt denselben mit ver-

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXI, S. 143, und Berzelius's Jahresbericht XVIII, S. *460.*

dünnter Salzsäure, welche den Kalk und die Essigsäure auszieht. Das Zurückbleibende wird mit kleinen Quantitäten Weingeist zu wiederholten Malen ausgekocht. Der Weingeist löst im Anfange fast nur jene harzartige Substanz auf, durch welche er eine braune Farbe erhält. Bei den spätern Auskochungen wird der Weingeist immer reiner gelb gefärbt, indem sich dann das von dem Harze grösstentheils befreite Pyroxanthin auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich letzteres in Krystallen aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist vollkommen rein erhalten werden können.

Das Pyroxanthin krystallisirt in Nadeln von der Farbe des pikrinsalpetersauren Kali's. In Weingeist, Aether und Essigsäure ist es bei Anwendung von Wärme löslich; hingegen löst es sich nicht in Wasser, Kalilauge und Ammoniak. In offner Luft erhitzt, fängt es schon bei 134° C. an zu sublimiren; im verschlossenen Raume kann es jedoch nicht unzersetzt verflüchtigt werden. Dieses letztere Verhalten steht im Widerspruche damit, dass das Pyroxanthin in dem flüchtigsten Theile der Destillationsproducte, dem Holzgeiste, enthalten ist. Gregory erklärt diess dadurch, dass er annimmt, das Pyroxanthin sei in Berührung mit den Holzgeistdämpfen sehr flüchtig. — Im Uebrigen verweise ich auf Gregory's Abhandlung.

Der rohe Holzgeist, welchen ich zu meiner Untersuchung anwandte, war das zuerst Uebergehende, was der Fabricant bei der Destillation des rohen Holzessigs von Eschenholz erhielt. In der Fabrik selbst wurde durchaus keine weitere Reinigung, wie z. B. die gewöhnliche Rectification über Kalk, damit vorgenommen, so dass ich überzeugt sein konnte, die ursprünglichen Producte der trocknen Destillation zu besitzen.

Ich unterwarf über 200 Pfund dieser Flüssigkeit der fractionirten Destillation auf dem Wasserbade.

Als die übergehenden Theile kaum mehr brennbar waren, wurde das darauf Folgende besonders aufgesammelt und die Destillation noch so lange fortgesetzt, bis fast blos Wasser mit etwas Essigsäure überging.

Als Rückstand blieb eine saure wässrige Flüssigkeit, und an den Wandungen der Blase hatte sich eine pechartige Masse festgesetzt.

Zunächst zog der *zweite wässrige Theil des Destillates* meine Aufmerksamkeit auf sich.

Derselbe war sehr schwach bräunlichgelb gefärbt, reagirte sauer, zeigte den eigenthümlichen brenzlichen Geruch des rohen Holzgeistes in hohem Grade und einen ausserordentlich scharfen brennenden Geschmack. Als ich eine Probe davon mit Kali übersättigte, bildete sich nach einigen Secunden ein chromgelber Niederschlag. Die Vermuthung lag nahe, dass hierbei Ausscheidung von *Pyroxanthin* stattgefunden habe.

Um mich hiervon bestimmt zu überzeugen, behandelte ich sogleich eine bedeutende Menge der Flüssigkeit auf die angegebene Weise mit Kali. Im Anfange entstand ein starker orangefarbiger flockiger Niederschlag; später schied sich eine rothgelbe harzartige Masse aus. Der erstere wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und dann wiederholt mit kleinen Quantitäten von heissem Weingeiste behandelt. Die ersten weingeistigen Lösungen waren dunkelroth gefärbt und hinterliessen nach dem Verdunsten ein Harz. Später nahm der Weingeist eine intensive gelbe Färbung an. Der Rückstand wurde alsdann vollständig in kochendem Weingeist aufgelöst, aus welchem beim Erkalten Pyroxanthin in reichlicher Menge herauskrystallisirte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren, wobei noch kleine Mengen von anhängendem Harze entfernt wurden, erhielt ich dasselbe völlig rein mit allen den Eigenschaften, welche von Gregory angegeben worden sind.

In Beziehung auf die Darstellung des Pyroxanthins habe ich noch zu bemerken, dass, um ein reines Product zu erhalten, es durchaus nothwendig ist, die grösste Menge des Harzes durch Behandlung des Gemenges mit kleinen Quantitäten kochenden Weingeistes zuerst auszuziehen, obgleich dadurch ein nicht unbeträchtlicher Theil des Pyroxanthins verloren geht. Löst man das Gemenge gleich im Anfange in einer hinreichenden Menge von kochendem Weingeist, so krystallisirt das Pyroxanthin allerdings beim Erkalten schon grösstentheils heraus; allein die Krystalle sind schmuzig bräunlichgelb gefärbt und können selbst durch häufiges Umkrystallisiren nicht mit rein gelber Farbe erhalten werden. —

Da sehr verdünnte Lösungen des Pyroxanthins noch intensiv gelb gefärbt sind, die Flüssigkeit, aus der ich dasselbe dar-

stellte, aber beinahe farblos war, da ferner die Ausscheidung des Pyroxanthins nicht in dem Momente geschah, als die freie Essigsäure durch Kali gesättigt war, vermuthete ich, das Pyroxanthin sei nicht als solches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst enthalten gewesen, sondern dasselbe sei erst durch Einwirkung des Kali's auf eine noch unbekannte Verbindung gebildet worden. —

Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, die letztere auf folgende Weise abzuscheiden:

Ich versetzte die fragliche Flüssigkeit so lange mit Aether, bis sich derselbe nicht mehr auflöste und eine ziemlich beträchtliche Schicht auf der Oberfläche der erstern bildete, und liess das Ganze unter öfterm Umschütteln etwa 24 Stunden stehen. Hierauf trennte ich die ätherische Schicht von der darunter stehenden Flüssigkeit und unterwarf dieselbe der Destillation im Wasserbade. Als kein Aether mehr überging, blieb ein flüssiger Rückstand, der sich beim Vermischen mit Wasser als ein *schweres*, bräunlich gefärbtes Oel ausschied. Eine Probe davon in verdünntem Weingeist aufgelöst und mit Kali versetzt, gab einen starken gelben pyroxanthinhaltigen Niederschlag. —

Aus der bei der ersten Destillation des rohen Holzgeistes erhaltenen spirituösen Flüssigkeit konnte noch eine beträchtliche Menge des öligen Körpers gewonnen werden, indem man dieselbe wiederholt destillirte und die jedesmal in der Blase zurückgebliebene wässrige Flüssigkeit mit Aether behandelte.

Um die Substanz rein zu erhalten, wurde sie zuerst mehrmals mit Wasser gewaschen und hierauf mit Wasser im Sandbade destillirt. Die Destillation wird durch starkes Stossen sehr erschwert. Ich machte jedoch hierbei die Erfahrung, dass, wenn man bei Destillationen dieser Art Glasröhrchen in die Retorte stellt, dadurch, dass die schwerere heisse Flüssigkeit in denselben in die Höhe getrieben und über die obere kältere Flüssigkeit ausgegossen wird, das Stossen beinahe vollkommen verhindert werden kann.

In der Retorte blieb zuletzt ein dunkelbraunes Harz, noch mit etwas Oel gemengt, zurück. Das gelblich gefärbte Destillat wurde einer nochmaligen Destillation mit Wasser unterworfen. Die zuerst übergehenden Portionen waren beinahe farblos, während die später folgenden zunehmend gelblich gefärbt wurden

und in dem Maasse sich der Rückstand in der Retorte dunkel färbte.

Das durch Destillation mit Wasser gereinigte Oel besitzt nun folgende Eigenschaften:

Es ist schwerer als Wasser, besitzt einen unangenehmen, an geräucherte Fische erinnernden Geruch und einen stark beissenden Geschmack. — In Wasser ist es schwierig, aber vollständig löslich; in heissem Wasser löst es sich leichter als in kaltem, so dass sich aus einer gesättigten heissen Lösung beim Erkalten ein Theil des Oeles wieder ausscheidet. In Weingeist, Holzgeist und Aether ist es sehr leicht löslich. Es ist schwer flüchtig. Für sich kann es nicht, ohne eine bedeutende Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Der Inhalt der Retorte färbt sich dabei schnell dunkelgelb, zuletzt schwarz, unter Bildung einer bedeutenden Menge von Harz; das Destillat erhält nach und nach ebenfalls eine dunkle Farbe, behält jedoch im Uebrigen seine frühern Eigenschaften bei.

Wie bereits angegeben, kann es bei der langsamen Destillation mit Wasser farblos erhalten werden; allein es färbt sich, namentlich unter Einfluss des Lichtes und der Luft, von selbst bald wieder gelblich, welche Färbung mit der Zeit zunimmt.

Bei — 28° C. wurde es grösstentheils fest, in welchem Zustande es eine weisse fettartige Masse darstellte.

Versetzt man eine wässrige oder weingeistige Lösung desselben mit Kali, so findet die bekannte Pyroxanthinbildung statt. Letztere wird auch durch Baryt und Kalk und in der Wärme selbst durch kohlensaure Alkalien hervorgebracht. Ammoniak bewirkt die Zersetzung in der Kälte erst nach mehreren Stunden, in der Kochhitze hingegen schon nach einigen Minuten.

Eine weingeistige Lösung des Oeles giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag; bei Zusatz von Ammoniak entsteht jedoch ein starker weisser flockiger Niederschlag. Quecksilberoxydulsalze werden in der Wärme durch das Oel schnell reducirt. —

Um zu erfahren, was für Producte bei der Zersetzung des neuen Körpers durch Alkalien ausser dem Pyroxanthin gebildet werden, wurde eine beträchtliche Menge des erstern in Wasser gelöst, die Lösung mit einem Ueberschuss von reiner Kalilauge vermischt, der starke gelbe Niederschlag, sobald sich derselbe

etwas gesetzt hatte, filtrirt und die durchfiltrirte alkalische Flüssigkeit sogleich mit Schwefelsäure gesättigt. Hierbei wurde eine sehr geringe Menge eines *weichen Harzes* ausgeschieden, das deutlich den Geruch des Kreosots besass. — Die davon getrennte Flüssigkeit wurde hierauf mit einem Ueberschuss von Aether geschüttelt und nachher der Aether im Wasserbade wieder abdestillirt, wobei ein gelblich gefärbtes Oel zurückblieb.

Dasselbe wurde durch Destillation mit Wasser gereinigt. In Beziehung auf seine physikalischen Eigenschaften zeigte es wenig Verschiedenheit von der ursprünglichen Substanz. Es besass einen ähnlichen Geruch, war schwerer als Wasser, in demselben etwas löslich etc. Seine wässrige oder weingeistige Lösung erzeugte mit Kali indessen keine Spur von Pyroxanthin mehr.

In Kali ist es sehr schwierig und nur in der Hitze löslich. Wird es mit Kali einige Zeit gekocht, so zersetzt es sich vollständig. Als ich die gekochte, dunkel gefärbte Lösung mit einer Säure sättigte, schied sich wieder ein öliger Körper aus, der durch Destillation mit Wasser in ein Harz und ein flüchtiges Oel getrennt werden konnte, das in auffallendem Grade den charakteristischen Geruch des *Kreosots* zeigte und auch in den übrigen physikalischen Eigenschaften mit dem letztern übereinkam. — Diese Zersetzung bedarf indessen noch einer nähern Untersuchung, ehe man daraus in Beziehung auf die Bildung des Kreosots bestimmte Schlüsse ziehen kann.

Aus der mit Aether geschüttelten wässrigen Flüssigkeit wurde zunächst der aufgelöste Aether durch Destillation im Wasserbade entfernt. Hierauf übersättigte man sie mit Schwefelsäure und destillirte sie im Sandbade zum grössten Theile ab. Das klare farblose, sauer reagirende Destillat wurde alsdann bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurem Natron versetzt, im Wasserbade zur Trockniss eingedampft und die rückständige Salzmasse abermals mit Schwefelsäure einer Destillation unterworfen.

Man erhielt nun eine stark *sauer reagirende Flüssigkeit* von unangenehmem, ganz an Buttersäure erinnerndem Geruch. Dieselbe hat die Eigenschaft, schon in der Kälte augenblicklich die Quecksilberoxydulsalze zu reduciren, wodurch sie sich von der Buttersäure, Essigsäure und Ameisensäure unterscheidet.

Ich stellte diese Säure zu wiederholten Malen mit abgeänderter Verfahrungsweise dar, und immer besass sie die Eigen-

schaft, Quecksilberoxydulsalze zu reduciren, in demselben Grade. Im Uebrigen hat sie einige Aehnlichkeit mit der Essigsäure, und sie ist vielleicht eine gepaarte Verbindung der letztern mit einer andern organischen Substanz.

Mit dem Pyroxanthin hat sich eine bedeutende Menge von *Harz* ausgeschieden. Indem man das Gemenge mit Weingeist von etwa 75% auszieht, die Lösung eindampft, den Rückstand wieder mit Weingeist behandelt und diese Operationen mehrmals wiederholt, kann man dasselbe beinahe rein von Pyroxanthin erhalten. — Dasselbe besitzt eine rothbraune Farbe, ist leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, hingegen löslich in Weingeist und Aether. In Kali ist es, namentlich in der Kälte, nur schwierig löslich. Seine weingeistige Lösung wird durch eine Lösung von Bleizucker in Weingeist nur bei Zusatz von Ammoniak gefällt.

Kurz zusammengefasst sind die Resultate, welche aus den mitgetheilten Versuchen hervorgehen, folgende:

1) In dem rohen Holzgeiste ist in nicht unbeträchtlicher Menge ein eigenthümliches schweres brenzliches Oel enthalten.

2) Dasselbe ist jedoch wahrscheinlich noch ein Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen, von denen die eine bei — 28° fest ist, während die andere bei dieser Temperatur flüssig bleibt.

3) Das Pyroxanthin ist nicht als solches in dem rohen Holzgeiste enthalten, sondern entsteht erst durch Einwirkung der Alkalien und alkalischen Erden auf das brenzliche Oel, oder vielmehr den einen Bestandtheil desselben (das Pyroxanthogen).

4) Mit dem Pyroxanthin bilden sich bei der Zersetzung des Pyroxanthogens durch Kali gleichzeitig ein indifferentes Harz und eine flüchtige Säure, welche Quecksilberoxydulsalze äusserst leicht reducirt.

Hoffentlich werde ich bald im Stande sein, eine nähere analytische Untersuchung dieses Gegenstandes mittheilen zu können.

XXII.

Ueber die Zersetzungsproducte des cuminsauren Ammoniaks in der Wärme.

Von

Fr. Field.

(Philosoph. Magaz. Dec. 47, p. 459.)

Die eigenthümliche Art der Zersetzung, welche die Ammoniaksalze unorganischer Säuren durch die Einwirkung der Wärme erleiden, zeigt sich auch bei den Ammoniakverbindungen organischer Säuren, obgleich die Resultate letzterer Zersetzung gemeinlich weit complicirterer Natur sind. Meistentheils findet Wasserbildung statt, dessen Wasserstoff von dem flüchtigen Alkali herrührt, während die Säure den Sauerstoff liefert; der Rückstand der Säure verbindet sich inniger mit dem Stickstoff des Ammoniaks. Bei Zersetzungen *unorganischer* Substanzen scheint die Reduction auf einmal so weit als möglich zu gehen, wobei die ganze Menge des Wasserstoffs des Ammoniaks in Wasser verwandelt wird; bei *organischen* Salzen hingegen scheidet sich der Wasserstoff nur nach und nach aus und es tritt ein Zwischenproduct, aus dem ursprünglichen Ammoniaksalze und dem Endproducte der Zersetzung gebildet, auf. Wir finden, dass salpetrigsaures und salpetersaures Ammoniak beim Erhitzen auf einmal in Wasser und Stickstoff oder Stickstoffoxydul zerfallen. Oxalsaures Ammoniak andrerseits scheidet bei gelindem Erwärmen nur zwei Aequivalente Wasser aus, während sich der Rückstand aus der Base und der Säure zu Oxamid vereinigen; nur bei Anwendung starker Hitze gelang es Döbereiner, dieses Salz in Cyan umzuwandeln, wobei der rückständige Wasserstoff als Wasser ausgeschieden wurde.

Die trockne Destillation des oxalsauren Ammoniaks giebt die Prototypen zweier Reihen von Verbindungen, welche aus den Ammoniaksalzen durch Ausscheidung von zwei oder vier Aequivalenten Wasser abgeleitet werden können. Es giebt nur wenige Fälle, in welchen die Zersetzung der Ammoniaksalze gehörig untersucht worden ist. Obgleich wir eine grosse Anzahl

von dem Oxamid analogen Amidverbindungen (Furamamid, Salicylamid, Succinamid, Anisylamid u. s. w.) kennen, sind doch nur wenige derselben aus den Ammoniaksalzen durch Einwirkung der Wärme erhalten worden. Die meisten dieser Körper werden durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Aether erhalten, oder durch Einwirkung des Ammoniakgases auf andere mit dieser Säure in Beziehung stehende Substanzen; auf diese Weise wurde Benzoylchlorid durch Wöhler und Liebig in Benzamid und neuerdings auch von Pelouze das Lactid in Lactamid verwandelt.

Die Glieder der zweiten Classe, diese Verbindungen, die sich zu anderen Säuren wie das Cyan zu der Oxalsäure verhalten, sind sehr selten. Durch ein schönes Experiment von Pelouze wissen wir, dass die Dämpfe von ameisensaurem Ammoniak, wenn sie durch eine glühende Röhre geleitet werden, sich in Wasser und Cyanwasserstoffsäure verwandeln. Bei ihrer Untersuchung über das Radical der Benzoësäure erhielten Wöhler und Liebig durch Einwirkung der Wärme auf Benzamid ein eigenthümliches Oel, das nicht näher untersucht wurde. Dieselbe Substanz wurde später durch trockene Destillation des benzoësauren Ammoniaks erhalten und von Fehling untersucht, welcher ihr den Namen Benzonitril gab und sie aus C_{14} H_5 N bestehend fand; sie hatte sich aus dem benzoësauren Ammoniak auf dieselbe Weise wie das Cyan und die Blausäure aus dem oxalsauren und ameisensauren Ammoniak erzeugt. Diese Thatsachen standen nicht lange Zeit isolirt. Schlieper entdeckte bei Untersuchung der Oxydationsproducte des Leims durch Chromsäure, neben anderen Substanzen, den Körper C_{10} H_9 N, das Valeronitryl oder valeriansaures Ammoniak — 4 Aequivalente Wasser.

Die Glieder dieser Classe gewinnen von Tag zu Tag an Wichtigkeit. Kolbe und Frankland fanden eine höchst interessante Beziehung zwischen diesen Körpern und einer anderen Classe von Substanzen, welche bisher nur durch ganz verschiedene Processe dargestellt worden waren. Die Umwandlung des Cyanäthyls in Metacetonsäure mittelst Alkalien und Säuren macht es wahrscheinlich, dass Cyanäthyl nichts Anderes als Metacetonitryl sei. Dieser Versuch ist um so wichtiger, als ihm zufolge die ganze Classe der erwähnten Substanzen als Cyanverbindungen betrachtet werden können. Es ist einleuchtend, dass ähnliche Betrachtungen sich auch auf die neuerlich von Balard beschrie-

benen Cyanverbindungen des Methyls und Amyls ausdehnen lassen, und die Umwandlung dieser Cyanverbindungen in Essigsäure und Çapronsäure, welche wir vorauszusetzen berechtigt sind, wird beweisen, dass diese Verbindungen Nitrile der Essig- und Capronsäure, Acetonitril und Capronitril sind, die bisher noch nicht durch die Einwirkung der Wärme auf die Ammoniaksalze dieser Säuren erhalten werden konnten.

Folgende Versuche über die Einwirkung der Wärme auf cuminsaures Ammoniak wurden in der Hoffnung angestellt, einen Beitrag zur Geschichte der Nitrile, oder vielleicht richtiger bezeichnet, der organischen Cyanverbindungen zu liefern.

Die zu meinen Versuchen angewendete Cuminsäure war durch Behandeln des Kümmelöles mit festem Kalihydrat dargestellt worden; um das Product so viel als möglich von den letzten Spuren von Cumol zu befreien, wurde das Kalisalz durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, die gefällte Cuminsäure in Ammoniak gelöst, abermals durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Säure wurde darauf in starkem Ammoniak gelöst und die Lösung der Einwirkung der Wärme ausgesetzt. Die zuerst übergehenden Antheile, zwar hauptsächlich aus Wasser und Ammoniak nebst cuminsaurem Ammoniak bestehend, das durch die Dämpfe mit übergerissen worden war, hatten dennoch ein opalisirendes Ansehen, das Spuren von Oel verrieth. Beim Abdampfen der Lösung in der Retorte bis zur Trockne wird ein Theil des Salzes zersetzt, Ammoniak entweicht und es verdichtet sich Cuminsäure, welche sich in prächtigen Platten an den Seiten und dem Halse der Retorte ansetzt; zu gleicher Zeit findet eine andere Zersetzung statt, wobei Wasser ausgeschieden wird und sich zugleich eine eigenthümliche weisse, krystallinische Substanz bildet, die sich schwierig in Wasser löst und welcher ein farbloses, angenehm riechendes Oel folgt. Obgleich die Operation sehr einfach erscheint, so kann es doch nur der Erfahrung allein gelingen, die zur Darstellung beider Substanzen erforderliche Temperatur zu reguliren.

Cuminamid. Indem ich bei meinen ersten Versuchen beim Erhitzen des cuminsauren Ammoniaks Entwickelung von Ammoniak und Sublimation von Cuminsäure bemerkte, glaubte ich, dass, wenn ich unter einem Druck erhitzte, bei welchem sich Ammoniak nicht entwickeln könnte, die Umwandlung vor sich

gehen würde. Ich brachte einen Antheil des Salzes in eine starke Glasröhre, welche nach dem Zuschmelzen nach und nach in einem Oelbade bis fast zum Siedepuncte des Oeles erhitzt und dann abgekühlt wurde. Beim Erkalten der anscheinend vollständig geschmolzen gewesenen Substanz erschien dieselbe hart und von deutlich krystallinischem Gefüge. Sie war in kaltem Wasser und Ammoniak unlöslich, leicht löslich aber in heissem Wasser, aus welcher Lösung sie sich beim Abkühlen als krystallinische Masse ausschied; diese Eigenschaft that hinreichend dar, dass eine vollständige Umwandlung vor sich gegangen war, da sich cuminsaures Ammoniak äusserst leicht in kaltem Wasser löst. Um sich von der Natur der Umwandlung zu überzeugen, wurde die Substanz in heissem Wasser gelöst und ein wenig schwaches Ammoniak zugesetzt, um die möglicherweise vorhandene Cuminsäure zu entfernen, und zum Krystallisiren hingestellt. Die Krystalle wurden mittelst eines Filters getrennt und abermals in verdünntem Ammoniak gelöst; aus der Lösung schieden sich beim Erkalten weisse Krystalltafeln aus, die ihrem Ansehen nach dem Benzamid ähnlich waren. Sie wurden bei 100° im Wasserbade getrocknet und auf die gewöhnliche Weise analysirt.

I. 0,174 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,470 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

II. 0,248 Grm. gaben 0,670 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

III. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,287 Grm., mit Natronkalk verbrannt, 0,390 Ammoniumplatinchlorid*).

Die Resultate der Analyse geben in hundert Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,66	73,67	„
Wasserstoff	8,17	8,10	„
Stickstoff	„	„	8,50,

woraus die Formel:

$$C_{20} H_{13} N O_2$$

folgt, wie man aus folgender Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Zahlen ersieht:

---

*) Bei dieser Operation wurde eine ansehnliche Menge eines ölartigen Körpers erzeugt, der auf der Oberfläche der Salzsäure schwamm und wahrscheinlich Cumol war.

			Theorie.	Mittel der Versuche.
20 Aequiv.	Kohlenstoff	120	73,68	73,66
13 „	Wasserstoff	13	7,99	8,13
1 „	Stickstoff	14	8,52	8,50
2 „	Sauerstoff	16	9,81	9,71
		163	100,00	100,00.

Dieser Körper ist demnach Cuminamid:

$$N H_2, C_{20} H_{11} O_2,$$

welches sich zum cuminsauren Ammoniak wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak verhält.

Bei Darstellung grösserer Quantitäten dieser Substanz, wobei die Anwendung zugeschmolzener Röhren unangenehm sein würde, fand ich, dass dieselbe auch aus einer Retorte erhalten werden kann, wenn man eine Wärme anwendet, die hinreichend ist, das Salz in halbflüssigem Zustande zu erhalten. Die unter II und III angeführten Analysen sind mit einem nach dieser Methode dargestellten Product ausgeführt worden.

Das Cuminamid krystallisirt wie das Benzamid in zwei Formen, je nach dem Zustande der Auflösung; lässt man dasselbe aus einer concentrirten Lösung krystallisiren, so scheidet es sich in Form krystallinischer Tafeln von grossem Glanze aus; war hingegen die Lösung verdünnt, so krystallisirt das Salz nach Verlauf einiger Stunden in langen undurchsichtigen Nadeln heraus; beide Formen haben genau dieselbe Zusammensetzung. Das Cuminamid löst sich in jedem Verhältnisse in kaltem und warmem Alkohol, eben so in Aether. Diese neue Amidverbindung unterscheidet sich von anderen früher beschriebenen dadurch, dass sie durch Behandeln mit starker Kalilösung und mineralischen Säuren nicht verändert wird. Aus der Kalilösung krystallisirt sie nach einigen Tagen in breiten Tafeln. Längere Zeit fortgesetztes Sieden mit Alkalien und Säuren ist kaum hinreichend, die so charakteristische Umwandelung der Amide in Ammoniaksalze oder Verbindungen dieser Base mit Säuren, unter Ammoniakentwickelung, zu bewirken.

Cumonitril. Wenn man cuminsaures Ammoniak bis zum vollkommnen Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse heftig sieden lässt, so gehen grosse Tropfen eines hellgelblichen Oeles mit Wasser über, die augenscheinlich durch die Zersetzung des Salzes erzeugt wurden. Als die Tropfen abnahmen, unterbrach man die Operation; das Oel wurde vom Wasser durch

eine Pipette getrennt, das zurückbleibende Wasser in die Retorte zurückgegossen und dieser Process so lange wiederholt, bis nach sechs Destillationen fast eine Unze dieses Oeles erhalten worden war. Es wurde zur Entfernung der Cuminsäure, welche in dem Oel löslich ist, mit Ammoniak gewaschen, darauf zur Abscheidung des Ammoniaks mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium digerirt. Nach einigen Tagen wurde es vom Chlorcalcium abgegossen und sorgfältig destillirt. Der zuerst übergehende Antheil, der möglicherweise Wasser enthalten konnte, wurde bei Seite gestellt und nur das mittlere Destillat aufbewahrt; ich brachte es Behufs der Bestimmung des Siedepunctes mit Platindraht in eine Retorte. Der Siedepunct 239° C. blieb constant, während eine Viertelunze Oel überging.

Diese Flüssigkeit wurde zu folgenden Analysen angewendet:

I. 0,212 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,644 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

II. 0,225 Grm. gaben 0,6835 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

III. 0,244 Grm. gaben, mit Aetznatronkalk verbrannt, 0,364 Grm. Ammoniumplatinchlorid*).

Diese Resultate geben in hundert Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	82,82	82,84	„
Wasserstoff	7,59	7,96	„
Stickstoff	„	„	9,34,

woraus man die Formel:

$$C_{20} H_{11} N$$

ableiten kann, wie man bei Vergleichung der berechneten und gefundenen Resultate ersieht:

		Theorie.	Mittel der Versuche.
20 Kohlenstoff	120	82,76	82,83
11 Wasserstoff	11	7,58	7,77
1 Stickstoff	14	9,66	9,34
	145.		

*) Fehling fand bei der Stickstoffbestimmung des Benzoënitrils in Form von Ammoniak Schwierigkeiten, weil Oeltropfen sich auf der Salzsäure ansammelten. Beim Cumonitril gab diese Methode sehr genaue Resultate; es gingen auch Oeltropfen über, die aber aus Cumol bestanden.

Dieser Körper ist demnach Cumonitril: C_{20} H_{11} N und steht zum cuminsauren Ammoniak in demselben Verhältnisse, wie das Cyan zu dem oxalsauren Ammoniak.

Cumonitril ist eine vollkommen helle und farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, starkem angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Es ist in Wasser etwas löslich, welches dadurch getrübt wird; in Aether und Alkohol löst es sich in jedem Verhältnisse. Es ist leichter als Wasser; sein specifisches Gewicht beträgt 0,765 bei 14° C. Sein Siedepunct in Berührung mit Metall ist constant bei 239° C., bei 0,788 Millimeter Barometerstand. Da das Aequivalent der Cuminsäure 3 C_2 H_2 mehr enthält als das Aequivalent der Benzoësäure, so schien es von Interesse, die Siedepuncte des Benzoënitrils und Cumonitrils zu vergleichen. Der Siedepunct des Benzoënitrils liegt nach Fehling's Versuch bei 191° C.; berechnet man daraus den Siedepunct des Cumonitrils nach der zuerst von Kopp angegebenen Regel, so müsste derselbe 191 + 3,19 = 248 sein.

Fehling erwähnt jedoch nicht, dass seine Substanz in Berührung mit Metall war, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass der wirkliche Siedepunct des Benzoënitrils etwas niedriger liegt; der Dampf des Cumonitrils ist leicht entzündlich und brennt, unter Absatz von vieler Kohle, mit leuchtender Flamme.

Die stärkste Salpetersäure ist ohne bedeutende Einwirkung auf diese Substanz; lässt man aber sieden, so setzen sich nach einigen Tagen Krystalle von Cuminsäure ab. Beim Erwärmen der Substanz mit Kalium wird sie dunkler, indem sich offenbar ein anderes Oel erzeugt; die mit Wasser gewaschene Masse wurde auf die gewöhnliche Art auf Cyan geprüft, wobei sich ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau bildete. Dieser Versuch spricht zu Gunsten der kürzlich von Kolbe und Frankland ausgesprochenen Ansicht. Eine concentrirte weingeistige Kalilösung wirkt nicht sogleich auf Cumonitril; nach einem oder zwei Tagen erstarrt die Flüssigkeit zum Theil zu einer gelben Krystallmasse, einem Gemische der ursprünglichen Substanz mit weissen Krystallen. Diese Krystalle hatten nach dem Reinigen das Aussehen des Cuminamids.

0,174 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,472 Kohlensäure und 0,124 Wasser.

In Procenten:

Kohlenstoff	73,62
Wasserstoff	7,91.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Cuminamids, wie man bei der Vergleichung mit den oben angeführten Analysen ersehen kann.

Es folgt daraus, dass das Cumonitril beim Behandeln mit Kali nicht, wie man eigentlich erwarten sollte, in cuminsaures Ammoniak, sondern in Cuminamid verwandelt wird, indem statt 4 At. nur 2 At. Wasser aufgenommen werden:

$$C_{20}\ H_{11}\ N + 2\ H\ O = C_{20}\ H_{13}\ N\ O_2.$$

Durch die Darstellung des Cuminamids wurde ich veranlasst, auch andere Ammoniaksalze zu erhitzen, um ähnliche Amidverbindungen zu erhalten. Benzoësaures Ammoniak gab kein Resultat; aus der von Fehling veröffentlichten Abhandlung über das Benzoënitril geht hervor, dass der Rückstand in der Retorte gänzlich aus benzoësaurem Ammoniak besteht, das direct 4 Aeq. Wasser verloren hatte, ohne die Zwischenstufe des Amids mit Verlust zweier Aequivalente Wasser gebildet zu haben. Es wurde ferner Nitrobenzoësäure in Ammoniak gelöst, abgedampft und vorsichtig einige Zeit hindurch geschmolzen; nach dem Erkalten erwies sich die zurückbleibende Substanz als unlöslich in Wasser und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, während sie aus der heissen Lösung beim Erkalten in schönen gelben Nadeln krystallisirte. Ich erhielt bei der Analyse:

I. 0,222 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,410 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

II. 0,255 Grm. gaben 0,472 Kohlensäure und 0,087 Wasser.

In Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	50,36	30,43
Wasserstoff	4,00	3,78,

entsprechend der Formel:

$$C_{14}\ H_6\ N_2\ O_6,$$

wie aus der Vergleichung der berechneten und gefundenen Zahlen folgt:

			Theorie.	Mittel der Versuche.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	50,60	50,39
6 „	Wasserstoff	6	3,62	3,98
2 „	Stickstoff	28	16,87	
6 „	Sauerstoff	48	28,91	
		166	100,00.	

Diese Substanz ist demnach Nitrobenzamid, welches zu dem nitrobenzoësauren Ammoniak in derselben Beziehung steht, wie das Cuminamid zu dem cuminsauren Ammoniak. Diese prächtige Substanz kann nur schwierig erhalten werden, da das nitrobenzoësaure Ammoniak, wenn nicht grosse Vorsicht angewendet wird, heftig explodirt.

Eine Probe Chlorbenzoësäure, die im Laboratorium zu anderen Untersuchungen dargestellt worden war, wurde in Ammoniak gelöst und erhitzt; nach dem Schmelzen war die Substanz in kaltem Wasser und Ammoniak vollkommen unlöslich, löslich aber in heissem Wasser, aus welcher Lösung sie beim Erkalten in langen, schönen Nadeln krystallisirte. Da die Probe der Säure zu den Versuchen nicht hinreichend war, stellte ich eine Quantität dieser Säure durch Behandeln der Benzoësäure, während einigen Tagen, mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali dar; nach völliger Reinigung wurde sie, Behufs der Analyse, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

I. 0,394 Grm. gaben 0,769 Kohlensäure und 0,114 Wasser.

In Procenten:

	Versuch.	Theorie.
Kohlenstoff	53,22	53,61
Wasserstoff	3,22	3,25,

woraus die Formel:

$$H\,O,\ C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_8$$

abgeleitet werden kann, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff in der Benzoësäure durch ein Aeq. Chlor ersetzt worden ist.

Diese Säure wurde ferner der gewöhnlichen Behandlungsweise unterworfen, indem man sie in Ammoniak löste und erhitzte; sie schmolz aber nicht, sondern schwärzte sich unter Abscheidung von Kohle. Unglücklicherweise war die frühere Probe des Ammoniaksalzes nicht analysirt worden, wodurch wahrscheinlich die Gegenwart von

$$C_{14}\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}O,\ H\,O,\ \text{oder von}\ C_{14}\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}O,\ H\,O,$$

der Bichlorbenzoësäure oder Trichlorbenzoësäure, dargethan worden wäre.

XXIII.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol.

(Philosoph. Magaz. Jan. 1848, No. 15.)

Noad giebt in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate seiner Untersuchung. Er stellte das Cymol nach der Vorschrift von Gerhardt und Cahours dar. Als er das Cymol mit der stärksten rauchenden Salpetersäure behandelte, war die Reaction äusserst heftig; nach wiederholten Destillationen gelang es, eine schön krystallisirte Säure, deren Analyse zu der Formel H O, C_{16} H_6 N O_7 führte, zu erhalten. Die Bildungsweise dieser Säure führt zu der Annahme, dieselbe als ein Substitutionsproduct einer stickstofffreien Säure H O, C_{16} H_7 O_3 zu betrachten. Der Verfasser lenkte seine Aufmerksamkeit auf die Darstellung dieser letzteren Säure und kehrte, nachdem er das Cymol mit verschiedenen oxydirenden Körpern behandelt hatte, zur Salpetersäure zurück; es gelang ihm, die fragliche Säure, die er *Toluylsäure* nennt, darzustellen. Zu diesem Zwecke wird Salpetersäure mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und 500 Grm. dieser verdünnten Säure mit 125 Grm. Cymol in einer grossen Retorte einer 2—3 Tage lang wiederholten Destillation unterworfen; die Oxydation geht ruhig vor sich, das Oel färbt sich blau, dann dunkelgelb, und nachdem es 20—30 Mal in die Retorte zurückgegossen worden ist, wird es zähe und sinkt zu Boden; wenn auf dem in der Vorlage verdichteten Wasser nicht mehr Oeltropfen, sondern weisse Krystalle schwimmen, so ist die Operation vollendet; beim Abkühlen erfüllt sich die ganze Retorte mit Krystallen. Diese Krystalle enthalten stets eine mehr oder minder grosse Menge der stickstoffhaltigen Säure; sie konnten nur schwierig von der Säure getrennt werden, bis es dem Verfasser gelang, auf die Leichtlöslichkeit des toluylsauren Baryts in kaltem Wasser und die Schwerlöslichkeit des entsprechenden Salzes der stickstoffhaltigen Säure eine Trennungsmethode zu gründen. Die rohe Säure wird, um eine gelbe harzartige Substanz abzuscheiden, mit Kalkmilch gekocht und die erkaltete Lösung des Kalksalzes mit Salz- oder Salpetersäure zersetzt. Die

gefällte, gewaschene Säure wird in Barytwasser gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und mit kaltem Wasser aufgenommen, wobei ein Theil des nitrosauren Salzes zurückbleibt; dieselbe Operation wird wiederholt, bis kein unlösliches Salz mehr zurückbleibt. Durch Fällen erhält man die reine Toluylsäure; die bei der Analyse erhaltenen Resultate führen zu der Formel:

$$H\,O,\ C_{16}\,H_7\,O_3,$$

sie ist demnach mit dem Anisylwasserstoff und mit dem benzoësauren Methyloxyd isomer.

Die aus der wässrigen Lösung eines toluylsauren Salzes gefällte Säure ist eine schwere, weisse, käsige Masse, die unter dem Mikroskope aus nadelförmigen Krystallen bestehend erscheint; sie löst sich in siedendem Wasser und in jedem Verhältniss in Weingeist, Holzgeist und Aether. Sie schmilzt beim Erhitzen und lässt sich unzersetzt in schönen Nadeln sublimiren; sie ist in vollkommen reinem Zustande geruch- und geschmacklos, gewöhnlich aber haftet an ihr ein eigenthümlicher, dem Bittermandelöl ähnlicher Geruch. Mit Salpetersäure gekocht, verliert sie 1 Aeq. Wasser, an dessen Stelle 1 Aeq. Untersalpetersäure tritt; mit Aetzkalk und Aetzbaryt destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure und Toluol. Die Toluylsäure bildet sich aus dem Cymol unter Elimination von 4 Aeq. C und 6 Aeq. H als Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser. Der Verfasser macht auf die Aehnlichkeit der Oxydation des Cymols mit der Bildung der Anisinsäure aus dem Anisöl aufmerksam.

Die toluylsauren Salze konnten in Folge der grossen Schwierigkeit, Toluylsäure in hinreichender Menge rein zu erhalten, nicht hinlänglich untersucht werden; ***das Barytsalz*** $Ba\,O,\ C_{16}\,H_7\,O_3$ wurde schon im Eingange erwähnt; ***das Silbersalz*** $Ag\,O,\ C_{16}\,H_7\,O_3$, durch Zersetzung von totuylsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, ist ein weisser käsiger Niederschlag; es krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. ***Das Kupfersalz****), durch Zersetzen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit toluylsaurem Kali erhalten, gleicht dem entsprechenden Salze der Benzoësäure; es löst sich wenig in Wasser, leichter in Ammoniak; der *Aether dieser Säure* $C_4\,H_5\,O + C_{16}\,H_7$

*) $Cu\,O + C_{16}\,H_7\,O_3$.

O_3, auf gewöhnliche Weise dargestellt, ist eine farblose, aromatische Flüssigkeit von etwas bitterem Geschmacke; er siedet bei 228°C. Der Verfasser stellte ferner das *Kali-, Natron-, Ammoniak-* und *Kalksalz* dar.

Nitrotoluylsäure. Der im Eingange erwähnte, bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Cymol entstandene Körper krystallisirt in gereinigtem Zustande in prachtvollen rhombischen Prismen; die analytischen Resultate führen zu der Formel:

$$H\,O,\ C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_3.$$

Die nitrotoluylsauren Salze. Das Barytsalz $Ba\,O,\ C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_3$, durch Vermischen einer neutralen Lösung von nitrotoluylsaurem Ammoniak mit Chlorbaryum dargestellt, bildet einen weissen käsigen Niederschlag, der sich leicht in siedendem Wasser löst und daraus krystallisirt. *Das Silbersalz* $Ag\,O,\ C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_3$, ebenfalls durch Zersetzung des Ammoniaksalzes dargestellt, löst sich reichlich in siedendem Wasser. *Das Kalksalz* $Ca\,O,\ C\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_3$ besteht aus einer weissen Krystallmasse, die sich in Wasser leichter als das entsprechende Barytsalz löst und aus der wässrigen Lösung in schiefen rhombischen Säulen krystallisirt. *Das nitrotoluylsaure Aethyloxyd* $C_4\,H_5\,O,\ C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_3$, nach der gewöhnlichen Darstellungsart erhalten, besteht aus lichtgelben, angenehm riechenden Krystallen; das auf ähnliche Weise erhaltene *Methyloxydsalz,* $C_2\,H_3\,O,\ C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_3$ bildet nach der Reinigung eine Krystallmasse. Die Methyl- und Aethylverbindungen werden durch Kali in Holzgeist und Alkohol zerlegt. *Das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Strontian- und Kupfersalz* untersuchte der Verfasser nur qualitativ. Ein Versuch, die Nitrotoluylsäure durch Behandeln einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure in Verbindungen umzuwandeln, welche der Dinitrocuminsäure und Dinitrobenzoësäure entsprechen, blieb ohne Erfolg.

Destillation der Toluylsäure mit Aetzbaryt. Der Verf. fand es wünschenswerth, hinsichtlich der Beweisführung, dass

die erwähnten Säuren in der Toluylreihe dieselbe Stelle einnehmen, wie die Benzoë- und Nitrobenzoësäure in der entsprechenden Benzoylreihe, die Umwandlung der Toluylsäure in Toluol unter denselben Umständen wie die der Benzoësäure in Benzol vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wurde Cymol mit Aezbaryt destillirt; die übergegangene Flüssigkeit hatte alle Eigenschaften des Toluols, sie fing bei 109° an zu sieden und der Siedepunct stieg allmählig bis auf 110,5°. Die Resultate der Analyse führten zu der Formel C_{14} H_8; die Bildung des Toluols ist der des Benzols völlig analog:

$$C_{16}\,H_8\,O_4 + 2\,Ba\,O = \underbrace{C_{14}\,H_8}_{\text{Toluol.}} + 2\,(Ba\,O + C\,O_2)$$

Es wurde ferner Toluol in Nitrotoluol verwandelt und dessen weingeistige Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigt und destillirt. Bei einer nachherigen Destillation wurde nebst Ammoniak und Wasser *Toluidin* erhalten. Um jeden Zweifel zu entfernen, wurde das Platindoppelsalz, das *Toluidinplatinchlorid,* dargestellt. Durch die Darstellung der Toluyl- und Nitrotoluylsäure sind zwei fühlbare Lücken in der Toluylreihe ausgefüllt worden.

XXIV.

Ueber einige Oxydationsproducte des Cumols mittelst Salpetersäure

theilte Abel (Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXIII, S. 311) Folgendes mit. Das zu den Versuchen angewendete Cumol wurde nach der Vorschrift der Entdecker desselben, Gerhardt und Cahours, durch Destillation der Cuminsäure mit 4 Th. Aetzkalk dargestellt; der Verf. fand den Siedepunct desselben bei 148°. Die Resultate der Analyse stimmten mit der Formel C_{18} H_{12} ziemlich überein. Beim Sieden mit concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Cumol in ein schwe-

res Oel, welches der dem Nitrobenzol analoge Körper ist; bei fortgesetztem Kochen verwandelt sich das Oel in eine gelbliche Krystallmasse, die sich bis auf einen geringen Rückstand (von Dinitrocumol) in Ammoniak löst. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Chlorwasserstoffsäure einen in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslichen Niederschlag, der aus der heissen Lösung beim Erkalten krystallisirt. Die Analyse der gereinigten Krystalle zeigte dem Verfasser, dass die untersuchte Substanz keine einfache sei. Bei Destillation einer neuen Menge Cumol mit rauchender Salpetersäure während mehrerer Tage erhielt der Verf. eine der vorigen ähnliche krystallinische Substanz, die bei der Analyse Resultate gab, aus denen sich die Formel:

$$H\,O,\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_3$$

ableiten liess. Als der Verf. das durch Waschen gereinigte Silbersalz analysirte, fand er, dass die Zusammensetzung desselben nahe mit der des nitrobenzoësauren Silberoxydes übereinstimmte; um sicher zu sein, wurde der Rest des Silbersalzes destillirt, wobei ein Theil der Säure, mit Tropfen eines aromatischen Oeles getränkt, sublimirte; das rohe Destillationsproduct wurde in einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure gelöst und mittelst eines Zinkstabes reducirt, nach beendigter Wasserstoffentwickelung mit Kali gesättigt und mit Aether geschüttelt. Ein Tropfen der Aetherlösung gab, mit Chlorkalk abgedampft, die dem Anilin eigenthümliche violette Färbung. Um sich zu überzeugen, dass der zu hohe Kohlenstoffgehalt seiner ersten Analyse von einer Beimengung von Benzoësäure herrühre, destillirte der Verf. eine neue Menge Cumol vorsichtig mit Salpetersäure und fand, dass nach mehrtägiger Destillation das Cumol sich in eine weisse Masse verwandelt habe, die aus Benzoësäure bestand. Aus den Versuchen geht hervor, dass sich das Cumol durch fortgesetztes Sieden mit Salpetersäure in Benzoësäure und Nitrobenzoësäure verwandelt und dass die Oxydation des Cumols der des Cymols völlig analog sei:

$$\underbrace{C_{18}\,H_{14}}_{\text{Cymol.}} + 18\,O = \underbrace{H\,O,\,C_{16}\,H_7\,O_3}_{\text{Toluylsäure.}} + 4\,C\,O_2 + 6\,H\,O.$$

$$C_{18}\,H_{12} + 18\,O = \underbrace{H\,O,\,C_{14}\,H_5\,O_3}_{\text{Benzoësäure.}} + 4\,C\,O_2 + 6\,H\,O.$$

Das dem Cumol so nahe stehende Benzol einer ähnlichen Behandlung unterworfen, gab dem Verf. durchaus nicht befriedigende Resultate.

XXV.

Ueber die Constitution und die Nomenclatur der knallsauren Salze.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Pétersbourg.)

Als Berzelius im Jahre 1844 zuerst in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Band L, S. 426) eine neue Ansicht über die Art und Weise aufstellte, wie man sich die Constitution der knallsauren Salze vorstellen könne, wurden seiner Abhandlung von Seiten Liebig's Bemerkungen hinzugefügt, welche zum Zwecke hatten, die Ansicht von Berzelius als unbegründet darzustellen, und da seitdem, so viel mir bekannt ist, Niemand für die neue Ansicht das Wort genommen hat, so muss es scheinen, als sei dieselbe durch jene Bemerkungen gründlich widerlegt worden. Diess hat sich jedoch bei einer näheren Betrachtung dieses Gegenstandes, zu welcher ich durch die von Heinrich Struve und mir gemeinschaftlich gemachte Entdeckung der Osman-Osmiumsäure veranlasst wurde, keinesweges bestätigt, und dieser Umstand sowohl, als auch die directe Bestätigung, welche die letztgenannte Säure für die Ansicht von Berzelius darbietet, nebst daran sich knüpfenden Ideen über Nomenclatur, wurden die Veranlassung zu dieser Abhandlung, deren Erscheinen durch mancherlei Umstände etwas verspätet worden ist.

Liebig's Bemerkungen beschäftigen sich ausschliesslich nur mit einem der beiden Umstände, aus welchen die Theorie von Berzelius hervorgegangen ist und welche ihr als Stütze dienen; es ist diess jedoch gerade derjenige, welcher sich aus der Abhandlung von Berzelius von selbst als der weniger wichtige

und nur durch seinen innigen Zusammenhang mit dem zweiten, dem Hauptumstande, auf die Theorie Einfluss habend herausstellt. Es wird nämlich in den Bemerkungen die Theorie von Berzelius nur als eine Erklärungsweise der überaus leichten Zersetzbarkeit der knallsauren Salze aufgefasst, wie diess am besten aus der wörtlichen Anführung der Hauptstelle daraus zu ersehen ist, deren Verständnisse durch Weglassung des Vorhergehenden und Nachfolgenden in keiner Weise Eintrag geschieht; es heisst nämlich Annal. L, S. 430:

„Um die ganz untergeordnete Eigenschaft der leichten Zer„setzbarkeit des Knallsilbers zu erklären, muss man nach Ber„zelius die Bildung eines Stickstoffmetalls unter Umständen für „wahrscheinlich halten, die sonst, ich meine hier die Gegenwart „eines starken Ueberschusses von Salpetersäure, die Erzeugung „derselben verhindern; man muss die Existenz von Stickstoffme„tallen annehmen, welche gleiche Aequivalente Metall und Stick„stoff enthalten, Verbindungen, welche ganz unbekannt sind; man „muss zuletzt eine aus C_4 NO_3 + HO bestehende, mit wasser„freier Alloxansäure gleich zusammengesetzte, aber von dersel„ben in den Eigenschaften verschiedene Säure annehmen, die sich „nicht darstellen lässt. Es sind diess drei Voraussetzungen, die „aller innern Gründe entbehren."

Es wird dagegen gar keine Notiz von dem von Berzelius ausführlich erörterten, höchst wesentlichen Umstande genommen, dass in den knallsauren Metallsalzen nur die Hälfte des Metallgehaltes gegen stärkere Basen ausgewechselt werden kann, und zwar sowohl beim Behandeln mit den Basen in freiem Zustande, als auch bei der Zersetzung des Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzes durch Chlornatrium: ein Verhalten, welches durch den von Berzelius daraus gezogenen Schluss, dass die andere Hälfte des Metalls in jenen Salzen in einer eigenthümlichen Verbindungsweise enthalten sein müsse, sich von selbst als die Hauptveranlassung und zugleich als die Hauptstütze seiner neuen sinnreichen Theorie herausstellt. Wenn nun demzufolge Liebig's Bemerkungen schon deshalb an Wichtigkeit verlieren, weil sie den Gegenstand nur einseitig betrachten, so muss diess noch in höherem Grade der Fall sein, wenn sich nachweisen lässt, dass die von ihm angeführten drei Voraussetzungen keineswegs aller inneren Gründe entbehren, und diess fällt in der That schon

aus dem damaligen Standpuncte der Wissenschaft nicht schwer, wie ich durch eine nähere Beleuchtung derselben zu zeigen mich bemühen will.

Was zuerst den auf der Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure als Hinderniss für die Bildung eines Stickstoffmetalles beruhenden Einwurf betrifft, so widerlegt sich dieser von selbst dadurch, dass die Annahme eines solchen Ueberschusses in diesem Sinne gar nicht zulässig ist. Diess geht klar aus dem von Liebig selbst in seiner organischen Chemie angeführten Umstande hervor, dass bei der Bildung des Knallquecksilbers eine Ausscheidung von regulinischem Quecksilber stattfindet, und es äussert also die Flüssigkeit trotz ihres Salpetersäuregehaltes keine oxydirende, sondern im Gegentheile eine reducirende Wirkung. Dieser Umstand weist darauf hin, dass der Alkohol eine Hauptrolle spielt, indem er sich nicht nur aller freier Salpetersäure, sondern auch noch zum Theile des Sauerstoffs des salpetersauren Quecksilberoxyduls bemächtigt; und wenn diess so weit gehen kann, dass metallisches Quecksilber ausgeschieden wird, was ist dann wohl leichter möglich, als dass aus einem Theile des Quecksilbersalzes durch Entziehung allen Sauerstoffs Stickstoffquecksilber entsteht, welches sich im Entstehungsmomente mit der gleichzeitig aus der Zusammenwirkung des Alkohols und der Salpetersäure entstehenden Säure zu einer gepaarten Säure, diese aber wieder mit einem Theile des unzersetzt gebliebenen Quecksilberoxyduls verbindet? Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass die Ausscheidung des metallischen Quecksilbers nur in Folge einer durch zu heftige Einwirkung erfolgenden Zersetzung von bereits gebildetem Stickstoffquecksilber stattfindet, so wie auch dass sie durch eine gute Leitung des Processes gänzlich vermieden und dadurch eine grössere Ausbeute an Knallquecksilber erhalten werden kann.

Dass die nach Berzelius in den Knallsäuren mit den Stickstoffmetallen gepaarte organische Säure eine gleiche Zusammensetzung mit wasserfreier Alloxansäure habe, wie Liebig meint, ist unrichtig; denn in wasserfreiem Zustande, in welchem allein ein solcher Vergleich zulässig ist, besitzt die von Berzelius in den Knallsäuren angenommene Säure die Formel $C_4 N_2 O_3$, die Alloxansäure dagegen $C_4 N_2 H_2 O_4$. Berzelius hat zwar seiner Formel noch ein Atom Wasser hinzugefügt; allein schon aus

der Stellung desselben ergiebt sich auf eine unzweideutige Weise, dass dasselbe nicht zur Constitution der Säure gehört, sondern basisches Wasser ist, und ausserdem wird noch ausdrücklich erwähnt, dass dieses Wasseratom durch andere Basen ausgewechselt werden kann; die beiden Säuren haben daher eben so wenig eine gleiche Zusammensetzung, als diess beim Alkohol und Aether der Fall ist. Gesetzt aber, es verhielte sich so, wie Liebig meint, oder wir kennten eine Säure, welche im wasserleeren Zustande nach der Formel C_4 N_2 O_3 zusammengesetzt wäre, so würde nichts natürlicher sein, als wenn sie andere Eigenschaften in ihren Verbindungen mit Stickstoffmetallen besässe, als ohne diese, ganz eben so wie Schwefelsäure und Salpetersäure mit ganz anderen Eigenschaften begabt erscheinen, wenn sie einen organischen Körper als Paarling aufgenommen haben. Auch wenn es gelänge, die Säure C_4 N_2 O_3 aus ihrer Verbindung mit Stickstoffmetallen ohne weitere Zersetzung abzuscheiden, und sie dann andere Eigenschaften zeigte, als eine gleichzusammengesetzte, auf anderem Wege erhaltene Säure, so würde darin nichts Wunderbares liegen, da ja auch für ein solches Verhalten genug Analogien existiren. Die Möglichkeit der Existenz einer nach der Formel C_4 N_2 O_3 zusammengesetzten Säure deshalb in Zweifel zu stellen, weil wir sie noch nicht darzustellen vermögen, ist nicht nur gar kein Grund vorhanden, sondern es ist im Gegentheile in hohem Grade wahrscheinlich, dass die drei Elemente sich auch in diesen Verhältnissen zu verbinden vermögen und dass wir überhaupt mit der Zeit wenigstens noch alle die Verbindungen kennen lernen werden, welche aus den die organischen Körper vorzugsweise bildenden vier Elementen durch die mannigfaltigste Combination derselben in allen Zahlenverhältnissen von der einfachen bis zur höchsten bei jeder von ihnen beobachteten Anzahl von Atomen sich als möglich denken lassen.

Gewagter als die beiden andern Voraussetzungen könnte auf den ersten Blick die der Existenz von aus gleichen Aequivalenten bestehenden Stickstoffmetallen erscheinen, allein auch sie verliert bei näherer Betrachtung, schon selbst aus rein theoretischem Standpuncte, sehr an Unwahrscheinlichkeit. Die geringe Aufmerksamkeit, welche man jetzt den Verbindungen des Stickstoffs mit den Metallen gewidmet hat, trägt vielleicht einzig und allein die Schuld davon, dass bis jetzt vorzugsweise nur die Bildung von

Verbindungen gelungen ist, welche aus drei Aeq. Metall und einem Aeq. Stickstoff bestehen. Die Art und Weise ihrer Darstellung aus Oxyden durch Ammoniak giebt den Schlüssel zu diesem Verhältnisse; dass es aber nicht das einzige sei, sondern dass unter anderen Bedingungen auch Verbindungen mit grösserem Stickstoffgehalte erhalten werden können, dafür liefert das von Schrötter untersuchte und beschriebene Stickstoffchrom *) den Beweis. So lange daher nicht alle erdenklichen Mittel und Wege zur Hervorbringung der fraglichen Stickstoffmetalle fruchtlos angewendet sein werden, lässt sich nicht einmal die Möglichkeit ihrer Darstellung in isolirtem Zustande in Abrede stellen; selbst dann aber kann man noch immer die Möglichkeit ihrer Existenz in Verbindung mit anderen Körpern wenigstens mit demselben Rechte voraussetzen, mit welchem wir z. B. das hypothetische Amid annehmen. Zur Beseitigung dieses dritten Einwurfes brauchen wir jedoch jetzt nicht mehr allein die Theorie zu Hülfe zu nehmen, denn die Erfahrung hat ihn jetzt bereits auf eine unzweideutige Weise entkräftet. Die Entdeckung der Osman-Osmiumsäure hat die Existenz der fraglichen Stickstoffmetalle ausser Zweifel gesetzt, und durch sie ist nicht nur ein, wenn auch wenig begründeter, Einwurf gegen die Theorie von Berzelius gänzlich beseitigt worden, sondern auch derselben gerade umgekehrt eine mächtige Stütze erwachsen. Je weniger man über die Constitution der Osman-Osmiumsäure in Zweifel sein kann, um so sicherer lässt sich aus ihr auf eine analoge Constitution der Knallsäure schliessen, und die sinnreiche Theorie von Berzelius über die knallsauren Verbindungen ist nicht mehr nur eine reine Vermuthung, wie er selbst sie bescheiden im Jahresberichte nennt, und auch nicht mehr nur eine wahrscheinliche Hypothese, wie es im Lehrbuche (5te Aufl. III, S. 67) heisst, sondern kann jetzt als der allen Anforderungen genügende Ausdruck der wahren Constitution dieser Verbindungen betrachtet werden.

Indem Berzelius am Schlusse seiner Abhandlung über die knallsauren Salze darauf aufmerksam macht, dass wir im Sinne seiner neuen Ansicht bereits drei Knallsäuren kennen, welche sich nur dadurch unterscheiden, dass in ihnen der Paarling entwe-

*) Liebig's Annalen, 1841, Bd. XXXVII, S. 150.

der Silber, oder Quecksilber, oder Zink in Verbindung mit Stickstoff enthält, bezeichnet er dieselben mit den Namen *Silberknallsäure, Quecksilberknallsäure* und *Zinkknallsäure*. Diess sind jedoch nur empirische Benennungen, welche keinen Ausdruck der Zusammensetzung dieser Säuren enthalten, und es hat mir daher scheinen wollen, dass es jetzt, nachdem wir über die Constitution dieser Säuren nicht länger in Zweifel sein können, an der Zeit sei, eine rationellere Nomenclatur für sie vorzuschlagen.

Schon bei der Entdeckung der Osman-Osmiumsäure stellte sich die Nothwendigkeit einer bezeichnenden Benennung für die als Paarling auftretenden Stickstoffmetalle heraus, und von Berzelius's Rath geleitet, entschieden wir uns für die Anhängung der Sylbe *an* an den möglichst abgekürzten Namen des Metalls. Dadurch ist aber die Bezeichnung der gleichzusammengesetzten Paarlinge in den Knallsäuren bereits gegeben, und es handelt sich nur noch um eine zweckmässige, die Zusammensetzung möglichst vollständig ausdrückende Bezeichnung für die Säure C_4 $\ddot{N}O_3$. Indem ich nun jetzt eine solche vorschlage, hoffe ich in sofern eine glückliche Wahl getroffen zu haben, als das Princip, auf welches sie basirt ist, die Möglichkeit in sich schliesst, auf eine ganze Reihe von Verbindungen angewendet werden zu können.

Die aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden Radicale scheinen mir nämlich auf eine allen Anforderungen genügende Weise bezeichnet werden zu können, wenn man, ganz ähnlich, wie diess Berzelius bereits früher bei einigen, aus Producten der trocknen Destillation entstehenden Körpern gethan hat, die Anzahl der in ihnen enthaltenen Aequivalente durch griechische Zahlwörter ausdrückt, mit Anhängung der für binäre Stickstoffverbindungen gebräuchlichen Endung *an,* welche zur Bezeichnung nur eines Aequivalentes Stickstoff allein hinreichend ist. Auf diese Weise würden wir folgende Namen erhalten, welche sich nach Belieben auf zweierlei Art in Reihen zusammenstellen lassen, je nachdem man entweder den Stickstoff oder Kohlenstoff als constante Grösse annimmt.

Im ersten Falle würden folgende Reihen entstehen:

1te Reihe, mit einem Aequivalent Stickstoff.

$C\ddot{N}$ = *Monan*, noch unbekannt,

$C_2\ddot{N}$ = *Dian* = *Cyan,*

C_3N = *Trian* = *Paraban*,
C_4N = *Tetran*, das Radical der Säure in den Knallsäuren,
C_5N = *Pentan*
C_6N = *Hexan* } noch unbekannt,
u. s. f.

2te Reihe, mit zwei Aequivalenten Stickstoff.

CN_2 = *Monodian*
C_2N_2 = *Didian* } noch unbekannt.
C_3N_2 = *Tridian*

3te Reihe, mit drei Aequivalenten Stickstoff.

CN_3 = *Monotrian*
C_2N_3 = *Ditrian* } noch unbekannt,
C_3N_3 = *Tritrian*
u. s. f.

4te Reihe, mit vier Aequivalenten Stickstoff.

CN_4 = *Monotetran*
C_2N_4 = *Ditetran*
C_3N_4 = *Tritetran* } noch unbekannt,
C_4N_4 = *Tetratetran*
C_5N_4 = *Pentatetran*
C_6N_4 = *Hexatetran* = *Mellan*,
u. s. f.

Im zweiten Falle, wenn der Kohlenstoff die constante Grösse bildet, wäre die erste Reihe folgende:

CN = *Monan*,
CN_2 = *Monodian*,
CN_3 = *Monotrian*,
CN_4 = *Monotetran* u. s. f.

Der allgemeinen Annahme dieser Namen stehen um so weniger Schwierigkeiten im Wege, als nur erst eine sehr kleine Anzahl der durch sie zu bezeichnenden Verbindungen bekannt ist und also auch nur wenige Namen zu ändern wären. Unter diesen könnte allein die Umwandlung des empirischen Namens *Cyan* in den rationellen *Dian* Schwierigkeiten verursachen; allein da beide sich so ähnlich als möglich sind und man ja immer für

die *Dian*verbindungen nebenbei wenigstens die eingebürgerten empirischen Benennungen beibehalten kann, so liegt darin wenigstens kein Grund zur Verwerfung des ganzen Princips. Die nach demselben gebildeten Namen sind übrigens weder zu lang, noch verstossen sie gegen den Wohlklang, und mit Leichtigkeit lassen sie sich für alle abgeleiteten Verbindungen modificiren, wie folgende Beispiele für noch zu entdeckende Körper beweisen: *Monanchlorür, Trianbromid, Tetransuperjodid, Tetranoxyd, tetranige Säure, Uebertetransäure, Didianwasserstoff, Monotriansulfid, Pentatetrankalium* u. s. w. Für die Knallsäuren aber würden aus diesem Principe folgende Benennungen hervorgehen:

$$\overline{Ag}\,\overline{N} + C_4\overline{N}\,O_3 = \textit{Argentāntetrānsäure.}$$
$$\overline{Hg}\,\overline{N} + C_4\overline{N}\,O_3 = \textit{Mercurāntetrānsäure.}$$
$$\overline{Cu}\,\overline{N} + C_4\overline{N}\,O_3 = \textit{Cuprāntetrānsäure.}$$
$$\overline{Zn}\,\overline{N} + C_4\overline{N}\,O_3 = \textit{Zincāntetrānsäure.}$$

XXVI.

Ueber das Chlorcyanilid und einige andere Anilide.

Von

A. Laurent.

(Annales de Chim. et de Phys. XXII, p. 97.)

Das Ammoniak bildet zwei Classen von Verbindungen; die eine derselben begreift die sogenannten Ammoniumsalze, die zweite die Ammoniaksalze. In die erstere gehören alle diejenigen Salze, die durch die Vereinigung der Wasserstoffsäuren oder der wasserhaltigen Sauerstoffsäuren mit Ammoniak entstehen, die zweite umfasst die Verbindungen dieses Alkali's mit den Anhydriden, d. h. mit den wasserfreien Säuren, den Chloriden, Fluoriden u. s. w.

Einige Chemiker nehmen an, dass die zur Erzeugung letzterer Verbindungen angewendeten Körper nach ihrer Verbindung

in ihrem ursprünglichen Zustande bleiben, so dass z. B. in dem schwefelsauren Ammoniak oder dem Sulfammon die Atome nach der folgenden Formel gruppirt sind:

$$S\,O_3 + H_6\,N_2;$$

andere Chemiker hingegen meinen, dass die Säure und das Ammoniak nicht mehr in der Verbindung existiren, die als eine amidhaltige betrachtet werden müsse:

$$S\,O_2,\,H_4\,N_2 + H_2\,O.$$

In vielen Fällen habe ich schon gezeigt, dass, wenn sich Ammoniak mit einer wasserfreien Sauerstoffsäure verbindet, sich zuerst eine eigenthümliche Säure erzeugt, die, indem sie eine neue Menge Ammoniak absorbirt, eine den Ammoniumsalzen analoge Salzverbindung bildet. So betrachte ich das schwefelsaure und wasserfreie oxalsaure Ammoniak als Sulfamat und Oxamat des Ammoniums.

Es entsteht nun die Frage, ob sich die Chloride und Fluoride ähnlich den wasserfreien Sauerstoffsäuren verhalten, und ob das ammoniakalische Fluorsilicium ein Fluosilicamat des Ammoniums, oder ein Gemenge, oder, wie man es gewöhnlich annimmt, eine Verbindung von Fluorsilicium und Ammoniak ist.

Gerhardt zeigte, dass das ammoniakalische Phosphorchlorid nur ein Gemenge von Chlorophosphamid und Salmiak sei.

Wir haben ferner bewiesen, dass, wenn man festes Chlorcyan mit Ammoniak behandelt, sich ein Gemenge von Chlorocyanamid und Salmiak bilde.

Ich habe die Einwirkung derselben Chlorverbindung auf das Anilin untersucht, und wie zu erwarten stand, sind die Resultate den mit Ammoniak erhaltenen analog.

Es wurde festes Chlorcyan gepulvert und nach und nach in einen Ballon gebracht, in dem sich Anilin, heisses Wasser und eine zur Auflösung des Anilins hinreichende Menge Alkohol befand. Das Chlorcyan fällt sogleich eine weisse pulverförmige Substanz, die aus Chlorcyanilid besteht. Um sie zu reinigen, wird sie zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Dieses Anilid ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in siedendem Alkohol; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt sehr kleiner länglicher Schuppen aus, die lebhaft glänzen, so lange sie in der Flüssigkeit schwimmen. Es

kann durch Schmelzen krystallisirt erhalten werden, lässt sich aber nicht ohne Zersetzung destilliren.

I. 0,350 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,780 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

II. 0,350 Grm. Substanz gaben mit Kalk und salpetersaurem Silberoxyd 0,168 Chlorsilber.

Nach der folgenden Berechnung sollte man haben*):

		Berechnet.	Gefunden.
C_{15}	1125	60,80	60,80
H_{12}	75	4,03	4,12
Cl	221	11,90	11,80
N_5	437	23,27	23,28
	1858	100,00	100,00.

Diese Analyse zeigt, dass 1 Aeq. Chlorcyan, indem es auf 4 Aeq. Anilin einwirkt, ein Aeq. Chlorocyanilid und 2 Aeq. chlorwasserstoffsaures Anilin giebt:

$$C_3\,N_3\,Cl_3 + 4\,C_6\,H_7\,N = \underbrace{(C_3\,N_3\,Cl + C_{12}\,H_{12}\,N_2)}_{\text{Chlorocyanilid.}} + 2\,(Cl\,M + C_6\,H_7\,N).$$

Andrerseits haben wir mit dem Ammoniak:

$$C_3\,N_3\,Cl_3 + 4\,H_3\,N = \underbrace{(C_3\,N_3\,Cl + H_4\,N_2)}_{\text{Chlorocyanamid.}} + 2\,(Cl\,M + H_3\,N)$$

Das Chlorocyanilid entspricht demnach dem Chlorocyanamid. Gern hätte ich untersucht, ob letzteres Anilin-Mellon, Ammelin und Anil-Ammelid gäbe, ich hatte jedoch nicht genug Substanz, um diesen Gegenstand gehörig prüfen zu können; ich begnüge mich daher, folgende Versuche mitzutheilen, die jedoch noch der Bestätigung bedürfen.

Wenn man Chlorocyanilid erhitzt, so wird es flüssig und durchsichtig und gesteht beim Erkalten zu einer aus prächtigen Nadeln bestehenden krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen verliert es nach und nach seine Flüssigkeit, wird blasig, darauf fest und gleicht endlich getrocknetem Eiweiss. Während dieser Umwandlung entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure.

Der durchsichtige, grünliche Rückstand hatte, bis zum Erweichen erhitzt, 11, 8 p. C. verloren.

Wenn das Chlorocyanilid sämmtliches Chlor als Chlorwasserstoffsäure verliert, so muss man haben:

*) C = 75, H = 6,25.

$C_{15}\ H_{11}\ N_5$	1631	
$H\ Cl$	227	= 12,2
Chlorocyanilid	1858.	

Wenn man Chlorocyanamid erhitzt, so entwickelt sich ebenfalls alles Chlor, die Hälfte desselben aber als Chlorwasserstoffsäure, die andere Hälfte als Salmiak. Entwickelte sich alles Chlor als Chlorwasserstoffsäure, so würde:

$$C_3\ H_3\ N_5$$

zurückbleiben, eine Verbindung, die noch nicht bekannt ist.

Anil-Ammelin.

Wenn man Chlorocyanilid mit siedender Kalilösung behandelt, so löst sich dasselbe allmählig auf. Neutralisirt man das Kali durch Salpetersäure, so bildet sich ein weisser, flockiger Niederschlag, der unlöslich in Ammoniak, löslich aber in erwärmter verdünnter Salpetersäure ist. Beim Erkalten scheidet es sich aus der letztern Lösung in Gestalt einer gallertartigen, hefigen Masse.

I. 0,244 Grm. dieses weissen Niederschlags gaben 0,560 Kohlensäure und 0,101 Wasser.

Daraus folgt:

			Gefunden.
C_{15}	1125	64,5	62,6
H_{13}	81	4,6	4,6
N_5	437		
O	100.		

Ist gleich die Menge des gefundenen Kohlenstoffs zu schwach, so halte ich dennoch die Formel für genau, da sie die Bildung dieser Verbindung auf einfache Weise erklärt; diese Bildung ist analog der des Ammelins. Wir haben:

$$\underbrace{C_3\ H_4\ N_5\ Cl}_{\text{Chlorocyanamid.}} + K\ H\ O = \underbrace{C_3\ H_5\ N_5\ O}_{\text{Ammelin.}} + Cl\ K$$

$$\underbrace{C_{15}\ H_{12}\ Cl\ N_5}_{\text{Chlorocyanilid.}} + K\ H\ O = \underbrace{C_{15}\ H_{13}\ N_5\ O}_{\text{Anil-Ammelin.}} + Cl\ K$$

Fluosilicanilid.

Delbos und ich hatten uns vorgenommen, die Einwirkung der Fluoride, Chloride u. s. w. auf das Anilin zu untersuchen, als wir erfuhren, dass sich Hoffmann mit demselben Gegenstande beschäftige. Wir begnügen uns deshalb, die Resultate

der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs und des Fluorsiliciums auf das Anilin mitzutheilen.

Bringt man Anilin mit Fluorsiliciumgas zusammen, so wird letzteres absorbirt und es entsteht eine weisse, leicht gelbliche Masse; dieselbe wurde mit Aether gewaschen, darauf mit Alkohol gekocht, auf ein Filter gebracht, stark ausgepresst und bei 100° getrocknet. Sie wurde dann in einer Röhre gelinde erhitzt, sublimirte vollständig und bildete eine weisse, sehr leichte Rinde.

Sie gab bei der Analyse:

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,435 Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser.

II. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,436 Kohlensäure und 0,119 Wasser.

Eine andere Menge wurde mit frisch geschmolzener Bleiglätte gemengt, angefeuchtet und gelinde erhitzt; nachdem sich der grösste Theil des Anilins entwickelt hatte, wurden einige Tropfen Salpetersäure über die Masse gegossen, um die Reduction der Bleiglätte zu verhindern, und zuletzt die Masse in einem Platintiegel geschmolzen. Ein Grm. Fluosilicanilid nahm bei dieser Behandlung 0,422 Grm. an Gewicht zu.

Andererseits absorbirten 59,5 Anilin 40,5 Fluorsilicium. Wenn man annimmt, dass fünf Aeq. Anilin $C_6\ H_7\ N$ drei Aeq. $Fl_4\ Si_2$ absorbirten, so findet man, dass 59,5 Theile Anilin hätten 40 p. C. Fluorsilicium absorbiren müssen. Nimmt man ferner an, dass das direct erhaltene Product durch das Wasser des wasserhaltigen Alkohols zersetzt worden sei und ein Antheil fluorwasserstoffsaures Anilin durch Absorption von $3\ H_2\ O$ entstanden wäre, so müsste man haben:

$$5\ C_6\ H_7\ N + 3\ Si_2\ Fl_4 + 3\ H_2\ O = \underbrace{C_{24}\ H_{13}\ N_4\ Fl_{11}\ Si_6\ O_3}_{\text{Fluosilicanilid.}} + \underbrace{(H\ Fl + C_6\ H_7\ N)}_{\text{Fluorwasserstoffsaures Anilin.}}$$

Die folgende Formel verlangt:

			Gefunden:	
C_{24}	1800	40,1	39,54	39,50
H_{13}	206	4,5	4,40	4,40
N_4	350			
$Fl_{11}\ Si_6$	1834			
O_3	300			
	4490.			

Durch das Bleioxyd hätte die Gewichtszunahme $Fl_{11} + 6$ Si O — $\frac{1}{2}$ O betragen müssen; durch Berechnung findet man, dass 0,422 zum Bleioxyd kommen mussten, der Versuch gab dieselbe Zahl.

Alle diese Resultate stimmen gut mit der Berechnung überein; ich gebe die vorstehende Formel jedoch nur mit vieler Vorsicht, da das directe Product, das noch nicht mit Alkohol gewaschen worden war, sich wie die analysirte Substanz sublimirte.

Das Fluosilicanilid löst sich nur wenig in siedendem Alkohol und fällt daraus in glänzenden Schüppchen. Wasser zersetzt es und bewirkt einen gallertartigen Niederschlag von Kieselerde.

Schwefelkohlenstoff wirkt nicht unmittelbar auf das Anilin ein. Ein Gemenge beider Substanzen (4 — 5 Grm. von jeder) gab uns, nach Verlauf einer Woche, sehr schöne Krystalle in Form dicker rhomboïdischer Tafeln, die an den spitzen Winkeln abgestumpft waren. Bringt man zu Schwefelkohlenstoff und Anilin ein wenig Alkohol, so geht die Krystallisation rascher vor sich, die Krystalle sind aber kleiner und schuppenartig. Während der ganzen Dauer der Reaction entwickelt sich Schwefelwasserstoff.

Diese Krystalle enthalten:

$$C_{13}\ H_{12}\ N_2\ S;$$

sie entstanden demnach auf folgende Weise:

$$2\ C_6\ H_7\ N + C\ S_2 = H_2\ S + C_{13}\ H_{12}\ N_2\ S.$$

Ich erfuhr, dass Hoffmann früher schon, als ich, dasselbe Resultat erhalten hatte.

Sulfocarbamid.

Nach Berzelius und Marcet wirken trocknes Ammoniakgas und Schwefelkohlenstoff langsam auf einander ein, es bildet sich eine gelbe, nicht krystallinische Substanz, die sich sublimiren lässt; indem sie Feuchtigkeit anzieht, nimmt sie eine orangegelbe Farbe an, die von schwefelkohlensaurem Ammonium herrührt, und wandelt sich um in Ammoniak, Schwefelammonium und kohlensaures Ammonium.

Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich in ein grosses, mit Ammoniakgas gefülltes Glas ein wenig Schwefelkohlenstoff goss. Nach Verlauf von ein und zwanzig Stunden war der Bo-

den des Gefässes mit einem gelben Absatz bedeckt, der, unter der Loupe betrachtet, aus einer in Nadeln krystallisirten Substanz und einer anderen gelben, amorphen Masse bestand.

Als ich dieses Gemenge in einer Röhre erhitzte, liess es sich nicht ohne Zersetzung sublimiren; es entwickelte Schwefelwasserstoff und andere mehr oder minder schwierig sublimirbare Substanzen. Da ich die Orginalabhandlung von Berzelius und Marcet nicht bei der Hand hatte, so weiss ich nicht, ob diese Chemiker angeben, dass diese gelbe Substanz sich unzersetzt verflüchtigen lasse. Ich löste sie in Wasser und goss Chlorwasserstoffsäure hinzu; dadurch wurde Schwefelwasserstoff ausgetrieben; ich setzte darauf Eisenchlorid hinzu und die Flüssigkeit nahm sogleich eine blutrothe Färbung an. Sie enthielt also Ammoniumsulfocyanür.

Diesen Resultaten zufolge verhält sich der Schwefelkohlenstoff mit dem Ammoniak ungefähr wie mit dem Anilin; denn:

$$C\,S_2 + H_3\,N = \underbrace{C\,N\,S\,H} + H_2\,S$$

geschwefeltes Carbamid.

Da nun das geschwefelte Carbamid nichts Anderes als Rhodanwasserstoffsäure ist, so sättigt letztere unmittelbar das überschüssige Ammoniak und bildet Ammoniumsulfocyanür.

Der Schwefelwasserstoff aber, anstatt zu entweichen, verbindet sich entweder mit dem Ammoniak, oder im Augenblicke des Freiwerdens mit dem Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zu schwefelkohlensaurem Ammonium. Wir haben:

$$2\,C\,S_2 + 4\,H_3\,N = \underbrace{C\,N\,S\,H_4} + \underbrace{C\,S_3\,H_8\,N_2}$$

Sulfocyanür. Sulfocarbonat.

Ausserdem kann das Gemenge noch Schwefelammonium enthalten.

Das Naphtalidam giebt ebenfalls mit dem Schwefelkohlenstoff geschwefeltes Napthalidam-Carbamid und Schwefelwasserstoff.

Aus vorstehenden Beispielen geht hervor, dass, wenn wasserfreie Sauerstoff-, Chlor-, Schwefelverbindungen u. dergl. auf die Ammonide reagiren *), man keine Verbindung des Ammoni-

*) Es giebt noch keinen Namen, um Ammoniak, Anilin und die Alkaloïde zu bezeichnen. Der Name Alkali oder Base ist nicht passend, da diese Körper in keinerlei Beziehung zu den Alkalien Kali oder Natron stehen.

des mit dem Anhydrid erhält, sondern dass sich in einigen Fällen ein Amid- Anilinsalz, in anderen ein Gemenge zweier verschiedener Verbindungen bildet.

Die Art und Weise, mit der das directe Product aus Ammoniak und Fluorsilicium sublimirt, könnte zu der Vermuthung führen, dass es kein Gemenge des Fluosiliciumanilids mit flussaurem Anilin sei; das Verhalten des ammoniakalischen Chlorsiliciums beim Sublimiren aber veranlasst mich anzunehmen, dass das Fluosiliciumanilin wirklich nur ein Gemenge sei. Pierre beobachtete in der That, dass die sich zuerst sublimirenden Antheile, wenn man ammoniakalisches Chlorsilicium erhitzt, nicht so viel Chlor enthalten, als die letzteren; derselbe fand ferner, dass Platinchlorid nicht das ganze Ammoniak des mit Wasser behandelten Chlorsiliciums abscheide.

Pasteur untersuchte das ammoniakalische Arsenchlorür; er überzeugte sich, dass, wenn dieses Product langsam sublimirt wird, sich, unvollständig zwar, Salmiak und arsenikalisches Chloramid abscheidet, das ziemlich eben so flüchtig ist und

$$Cl\ As\ N\ H$$

enthalten soll.

Nimmt man mit Rose an, dass $Cl_6\ As_2$ absorbirt $7\ H_3\ N$, so ist folgende Reaction erfolgt:

$$Cl_6\ As_2 + 7\ H_3\ N = Cl_2\ As_2\ N_3\ H_5 + 4\ (H\ Cl + H_3\ N).$$

Durch Sublimation würde sich die Verbindung $Cl_2\ As_2\ N_3\ H_3$ zersetzen und $2\ (Cl\ As\ N\ H) + H_3\ N$ geben. In der That bemerkt man Entwickelung von Ammoniak, wenn man das ammoniakalische Arsenchlorür erhitzt.

Vielleicht wäre es einfacher, anzunehmen, dass $Cl_3\ As$ nur $3\ N\ H_3$ absorbirt und dass das von Rose im Ueberschuss erhaltene $\frac{1}{2}\ H_3\ N$ von der Verdichtung des Ammoniaks durch das Gemenge des Chloramids und des Salmiaks herrührt. Nach dieser Hypothese hätte man:

$$Cl_3\ As + 3\ H_3\ N = Cl\ As\ H\ N + 2\ (Cl\ H_4\ N).$$

Behandelt man dieses Gemenge mit Wasser, so löst sich der Salmiak auf, während das Chloramid das Wasser zersetzt und eine neue Arseniochlorverbindung giebt, die $As_4\ Cl_2\ N_2\ H_{10}\ O_7$ enthält und ein Ammoniumsalzhydrat zu sein scheint, das gleich ist:

$$As_4\ O_6\ Cl_2\ (H_8\ N_2) + H_2\ O.$$

den des Gefässes mit einem gelben Absatz bedeckt, der, unter der Loupe betrachtet, aus einer in Nadeln krystallisirten Substanz und einer anderen gelben, amorphen Masse bestand.

Als ich dieses Gemenge in einer Röhre erhitzte, liess es sich nicht ohne Zersetzung sublimiren; es entwickelte Schwefelwasserstoff und andere mehr oder minder schwierig sublimirbare Substanzen. Da ich die Orginalabhandlung von Berzelius und Marcet nicht bei der Hand hatte, so weiss ich nicht, ob diese Chemiker angeben, dass diese gelbe Substanz sich unzersetzt verflüchtigen lasse. Ich löste sie in Wasser und goss Chlorwasserstoffsäure hinzu; dadurch wurde Schwefelwasserstoff ausgetrieben; ich setzte darauf Eisenchlorid hinzu und die Flüssigkeit nahm sogleich eine blutrothe Färbung an. Sie enthielt also Ammoniumsulfocyanür.

Diesen Resultaten zufolge verhält sich der Schwefelkohlenstoff mit dem Ammoniak ungefähr wie mit dem Anilin; denn:

$$C\,S_2 + H_3\,N = \underbrace{C\,N\,S\,H}_{\text{geschwefeltes Carbamid.}} + H_2\,S$$

Da nun das geschwefelte Carbamid nichts Anderes als Rhodanwasserstoffsäure ist, so sättigt letztere unmittelbar das überschüssige Ammoniak und bildet Ammoniumsulfocyanür.

Der Schwefelwasserstoff aber, anstatt zu entweichen, verbindet sich entweder mit dem Ammoniak, oder im Augenblicke des Freiwerdens mit dem Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zu schwefelkohlensaurem Ammonium. Wir haben:

$$2\,C\,S_2 + 4\,H_3\,N = \underbrace{C\,N\,S\,H_4}_{\text{Sulfocyanür.}} + \underbrace{C\,S_3\,H_8\,N_2}_{\text{Sulfocarbonat.}}$$

Ausserdem kann das Gemenge noch Schwefelammonium enthalten.

Das Naphtalidam giebt ebenfalls mit dem Schwefelkohlenstoff geschwefeltes Napthalidam-Carbamid und Schwefelwasserstoff.

Aus vorstehenden Beispielen geht hervor, dass, wenn wasserfreie Sauerstoff-, Chlor-, Schwefelverbindungen u. dergl. auf die Ammonide reagiren*), man keine Verbindung des Ammoni-

*) Es giebt noch keinen Namen, um Ammoniak, Anilin und die Alkaloïde zu bezeichnen. Der Name Alkali oder Base ist nicht passend, da diese Körper in keinerlei Beziehung zu den Alkalien Kali oder Natron *stehen.*

Die Anhänger der Ammoniaktheorie stellen aber diesem Beweis nicht minder wichtige Gründe entgegen, sie sagen 1) dass, wenn man Ammonium annimmt, man auch die Existenz von Anilum, Morphum, Quinum u. s. w. annehmen, d. h. mit andern Worten, alle wirklichen Körper bei Seite setzen und durch imaginirte ersetzen müsse; 2) dass die Annahme nicht statthaft sei, dass Ammoniak, Anilin, Morphin u. s. w., mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, letzterer Wasserstoff entzögen.

Ich glaube, diese anscheinend widersprechenden Thatsachen auf folgende Weise vereinigen zu können.

Bringen wir $C H_2$ zu Chlormethyl, so verändern wir die ursprünglichen Eigenschaften des Methyls oder des Methylens keineswegs, wir wandeln nur das Methyl in einen analogen Körper, in das Aethyl um. Setzen wir zu letzterem nach und nach $C H_2$, $C_2 H_4$, $C_3 H_6$ u. s. w., so erhalten wir immer analoge Körper, nämlich das Metacetyl, Butyril, Amyl u. s. w.; eben so ist es, wenn wir zu dem Wasserstoffmetall $C H_2$ hinzufügen, so verändern wir auf keine merkliche Weise seine ursprünglichen Eigenschaften, und ebendasselbe würde stattfinden, wenn wir $H_3 N$ oder $H_6 N_2$ zusetzten.

Dasselbe gilt von den meisten Metallen. Das Metall oder der Wasserstoff werden zwar durch die Gegenwart von $C H_2$, $C_2 H_4$, $C_3 H_6$, $C_4 H_8$, $N H_3$, $N H_6$ verändert, sie verlieren aber ihren Hauptcharakter nicht, sich unter einander vertreten zu können.

Cl H sei Wasserstoffchlorür; bringt man $H_3 N$ hinzu, so lagert sich dieses neben den Wasserstoff, entreisst das Chlor aber nicht; auf diese Weise entsteht daraus:

$$\begin{matrix} Cl\ H \\ H_3 N \end{matrix}$$

Salmiak. Dieses Salz ist immer noch Säure und immer noch Wasserstoffchlorür, die Eigenschaften des Wasserstoffes sind aber mehr oder weniger durch die Gegenwart von $H_3 N$ verändert worden. Ich sage deshalb, dass dieser Körper noch eine Säure sei, weil er seinen Wasserstoff mit einem Metall vertauschen kann. Wir haben:

Chlorwasserstoff Cl H;

Chlorplatin Cl Pt;

Chlorwasserstoff-Ammoniak $Cl\ H\ (H_3N)$;

Chlorplatin-Ammoniak $Cl\ Pt\ (H_3N)$;

Chlorplatin-Biammoniak $Cl\ Pt\ (H_6N_2)$;

Chlorwasserstoff-Methyl $Cl\ H\ (CH_3)$;

Chlorwasserstoff-Aethyl $Cl\ H\ (C_2H_4)$;

Chlorplatin-Aethyl $Cl\ Pt\ (C_2H_4)$;

eben so haben wir:

Wasserstoffacetat $C_2\ O_2\ H_3\ H$;

Kaliumacetat $C_2\ O_2\ H_3\ K$;

Ammoniak-Wasserstoffacetat $C_2\ O_2\ H_3\ H\ (H_3N)$;

Ammoniak-Kupferacetat $C_2\ O_2\ H_3\ Cu\ (H_3N)$;

Ammoniak-Arsenikacetat $C_2\ O_2\ H\ H\ (H_3As)$;

Kalium-Arsenikacetat $C_2\ O_2\ H_3\ K\ (H_3As)$.

Diese Betrachtungsweise der Ammoniakverbindungen und der Aether gestattet, den Isomorphismus des Wasserstoffs und des Kaliums mit dem ammoniakalischen Wasserstoff zu begreifen, wir brauchen weder hypothetische Körper, noch ferner anzunehmen, dass das Ammoniak dem Chlor Wasserstoff entziehen könne.

Wenn wir annehmen, dass die Ammoniaksalze Säuren sind, so ist leicht einzusehen, warum sie ihren Wasserstoff gegen Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, Platin u. s. w. austauschen können.

Es giebt ein Mittel, diese Theorie zu beweisen. Ich versuchte schon zu zeigen, dass das Chlorkakodyl nur Chloräthyl sei, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Arsid $= H_2As$ ersetzt worden ist. Das Kakodyl kann, indem es Wasserstoff und Sauerstoff absorbirt, in Kakodylsäure übergehen. Die Amide erzeugen durch Absorption von Wasser Säure und Ammoniak oder das Ammoniumsalz, aus welchem sie entstanden. Dasselbe gilt auch von den Kakodylverbindungen; sie erzeugen Kakodylsäure, die als Arsenik-Wasserstoffacetat zu betrachten ist. Wir haben:

Ammoniumacetat $C_2\ O_2\ H_3\ H\ (H_3N)$;

Arsenikacetat $C_2\ O_2\ H_3\ \underset{(H_3As)}{H}$.

Die Essigsäure, die in diesen Verbindungen enthalten ist, oder vielmehr das Wasserstoffacetat, kann H gegen Cu austauschen, so dass daraus entsteht:

Kupfer-Ammoniumacetat $C_2\ O_2\ H_3\ \underset{(H_3N)}{Cu}$;

Kupfer-Arsenikacetat $C_2\ O_2\ H_3\ \underset{(H_3As)}{Cu}$.

Ist meine Theorie die richtige, so folgt daraus, dass die Kakodylsäure (die H gegen M austauschen kann) nicht kakodylsaures Ammonium bilden kann, da der Wasserstoff der Kakodylsäure schon durch die Gegenwart von H_3 As verändert worden ist.

Als ich Krystalle von Kakodylsäure in ein mit trockenem Ammoniakgas angefülltes Probirglas brachte, so wurde von letzterem nichts absorbirt; als ferner Bunsen eine Auflösung von Ammoniak und Kakodylsäure abdampfte, erhielt er kein kakodylsaures Ammoniak.

Einen ähnlichen Beweis giebt uns das salicylsaure Aethyl und Methyl. Es ist bekannt, dass sich diese Aether als Säuren verhalten und sich mit Kalium, Natrium u. s. w. verbinden können. Es entsteht nun die Frage, wie dieser Gegenstand nach der angenommenen Theorie zu erklären ist und ob die Salicylsäure eine zweibasische Säure sei.

Die Untersuchungen von Cahours beweisen das Gegentheil.

$C_7\ O_3\ H_5\ H$ sei salicylsaurer Wasserstoff;

so haben wir:

$C_7\ O_3\ H_5\ \underset{(H_3N)}{H}$ salicylsaures Wasserstoff-Ammonium;

$C_7\ O_3\ H_2\ \underset{(H_3N)}{Cu}$ salicylsaures Kupfer-Ammonium;

$C_7\ O_3\ H_5\ \underset{(CH_2)}{H}$ salicylsaurer Methyl-Wasserstoff;

$C_7\ O_3\ H_5\ \underset{(CH_2)}{Cu}$ salicylsaures Kupfer-Methyl;

$C_7\ O_3\ H_5\ \underset{(C_2H_4)}{H}$ salicylsaurer Aethyl-Wasserstoff;

$C_7\ O_3\ H_5\ \underset{(C_2H_4)}{K}$ salicylsaures Kalium-Aethyl.

Ist diese Betrachtungsweise richtig, so folgt daraus, dass die licylsauren Aether, die sich mit dem Kalium verbinden, nicht

mit dem Ammonium verbunden werden können; in dem salicylsauren Aethyl-Wasserstoff ist die Stelle des Ammoniaks schon durch das Aetheren $C_2 H_4$ ausgefüllt.

Cahours theilte mir auf meine Anfrage, ob sich die Salicyläther mit Ammoniak verbinden könnten, mit, dass er nie diese Verbindungen erhalten konnte.

Diese Ansichten stelle ich nur als Hypothesen auf, die dazu dienen sollen, die beiden gewöhnlichen Theorien der Ammoniaksalze zu vereinigen, und indem ich die Gruppirung der Atome bei Seite lasse, schlage ich eine Vermittelung vor, die darauf basirt ist, ***dass, wenn man zwei analoge Körper denselben Veränderungen unterwirft, die neugebildeten Producte immer noch analog sind.*** Von dieser Idee ausgehend, versuchte ich vor ungefähr zwölf Jahren eine Classification, die ich nach und nach veränderte. Vor zwei Jahren schlug ich synoptische Formeln vor; unter letztern verstehe ich Formeln, deren Zusammenstellung leicht zu merken ist und die eine gleiche Gruppirung in analogen Körpern voraussetzen. Nehmen wir an, dass die Atome in der Ameisensäure $C_2 H_2 O_3 + H_2 O$ gruppirt seien, so wird $C_4 H_6 O_3 + H_2 O$ die Formel der Essigsäure sein. Drückt man die Ameisensäure durch $C H_2 + O_2$ aus, so muss die Essigsäure $C_2 H_4 + O_2$ sein.

Die synoptische Formel erläutert die Gruppirung der Atome nicht; sie ist in dieser Beziehung frei von Hypothese, sie giebt nur an, dass diese Gruppirung dieselbe ist, wie in einem Körper, der durch eine analoge Formel ausgedrückt wird. Ich will diese Ansicht hier keineswegs entwickeln und beschränke mich nur darauf, sie auf die Ammoniak-, Anilin- und Morphiumsalze zu beziehen; sie werden durch die synoptischen Formeln folgendermaassen ausgedrückt:

Chlorammonium Cl Am;
Chloranilum Cl An;
Chlorquinum Cl Q.

Am bedeutet Ammoniak + H, An bedeutet Anilin + H, Q bedeutet Chinin + H. Wenn ich mich hinreichend verständlich machte, so wird man einsehen, dass diese Formeln unabhängig von der Gruppirung der Atome sind.

Es entsteht nun die Frage, wie die Amide, Imide und Nitryle ausgedrückt werden sollen. Nehmen wir das Vorhanden-

sein von Amid H_2 N und von Imid H N an, so müssen wir zu gleicher Zeit das Amid des Anilins C_7 H_6 N, sein Imid C_7 H_5 N, sein C_7 H_4 N und auch das Anilum C_7 H_7 N annehmen, da den Untersuchungen Gerhardt's zufolge das Anilin nicht vom Ammoniak getrennt werden kann.

Es sei:

C_2 H_3 Am + O_3 Ammoniumacetat; ziehen wir H_2 O ab,
— H_2 — O

so bleibt: C_2 H_3 $\bar{A}m^2$ + O, Acetamid; ziehen wir abermals ab,
— H_2 — O

C_2 H_3 $\bar{A}m^4$, Acetonitryl oder Acetimid.

Dasselbe lässt sich auf das Ammoniumvalerat, Anilin- acetat und -valerat anwenden.

Wir haben:

Ammoniumacetat: C_2 H_3 Am + O_2;
Anilumacetat: C_2 H_3 An + O_2;
Ammoniumvalerat: C_5 H_9 Am + O_2;
Anilumvalerat: C_5 H_9 An + O_2.

Amide.

Acetamid C_2 H_3 $\bar{A}m^2$ + O;
Acetamid des Anilins C_2 H_3 $\bar{A}n^2$ + O;
Valeramid C_5 H_9 $\bar{A}m^2$ + O;
Valeramid des Anilins C_5 H_9 $\bar{A}n^2$ + O.

Imide.

Acetimid C_2 H_3 $\bar{A}m^4$;
Acetimid des Anilins C_2 H_3 $\bar{A}n^4$;
Valerimid C_5 H_9 $\bar{A}m^4$;
Valerimid des Anilins C_5 H_9 $\bar{A}n^4$.

Die Zeichen — 2, — 4 zeigen die Menge des Wasserstoffs an, welcher in dem Ammonium fehlt und der zu der Verbindung in Form von Wasser zugesetzt werden muss, um das ursprüngliche Salz zu erzeugen.

Ich will mit dem Namen *Loepideen* alle diejenigen Verbindungen bezeichnen, die man aus den Ammoniaksalzen, Anil-, inin- und Aethylsalzen durch Hinwegnahme von 1, 2, 3 Atomen ser erhält, und dieselben in zwei Classen, in die *Ammonide*

(Ammoniak, Anilin, Chinin) und in die *Aethenide* (Methylen, Aetheren, Amylen) theilen.

$C_5 H_8$, $H_2 + O_3$ sei eine zweibasische Säure, die ich *Divalsäure* nennen will, so wird $C_5 H_9$, $H O_2$ die einbasische Valsäure (Amylsäure) sein.

Es wäre:

Ammoniumvalat $C_5 H_9$, $Am + O_2$;

Ammoniumdivalat $C_5 H_8$, $Am\ Am + O_3$;

saures Ammoniumdivalat $C_5 H_8$, $Am\ H + O_3$.

Amid sei das einbasische Ammoniaksalz $- H_2 O$;

so wird das Valamid sein $C_5 H_9 \dot{Am}^2 + O$.

Imid sei das einbasische Ammoniaksalz $- H_4 O_2$;

so wird das Valimid sein $C_5 H_9 \bar{Am}^4$.

Diamid sei das zweibasische Ammoniaksalz $- H_4 O_2$;

so wird das Divalamid sein $C_5 H_8 \bar{Am}^2\ \bar{Am}^2 + O$.

Saures Amid sei das zweibasische saure Salz $- H_2 O$;

so wird die Valamsäure sein $C_5 H_8 \bar{Am}^2$, $H + O_2$.

Di-Enid sei das zweibasische saure Salz $- H_4 O_2$;

so wird das Divalenid sein $C_5 H_8 \bar{Am}^4\ H + O$.

Di-Imid sei das zweibasische Salz $- H_6 O_3$;

so wird das Divalimid sein $C_5 H_8 \bar{Am}^2\ \bar{Am}^2$.

Ersetzt man das Ammonium durch das Anilum, so werden die Formeln nicht verändert; z. B.:

Anilin-Valamid $C_5 H_9 \bar{An}^2 + O$;

Anilin-Valimid $C_5 H_9 \bar{An}^4$;

Anilin-Valamat $C_5 H_8 \bar{An}^2\ H + O_2$;

Anilin-Divalimid $C_5 H_8 \bar{An}^2\ \bar{An}^2 + O$.

Dasselbe System lässt sich auch auf die grosse Reihe des Aethens, welche die Essigsäure, Oxalsäure, Kakodylsäure, auf die Reihe des Butyrens, welche die Buttersäure, Bernsteinsäure, Bichloroxalsäure, Elaïoxalsäure enthält, und auf viele andere Reihen anwenden. Der daraus entstehende Nutzen wird augenscheinlicher, wenn wir dieses System auf die Zersetzungsproducte der Harnsäure anwenden.

Wir gehen von der Alloxansäure aus und nennen dieselbe *Dilursäure*; wir haben also:

Dilursäure $(C_4 O_2 H_2 N_2)\ H\ H + O_3$, Alloxansäure;

dilursaures Ammonium Am Am + O_3, Alloxansäure;
saures dilursaures Ammonium Am H + O_3, Alloxansäure;
Lursäure H, H + O_2, Dialursäure;
lursaures Ammonium H, Am + O_2, Dialursäure;
Luramsäure $\bar{A}m^2$, H + O_2, unbekannt;
Luramsäure mit
S O_3 H_2 verbunden $\bar{A}m^2$, H + O_2, Thionursäure;
Diluramid $\bar{A}m^2$ $\bar{A}m^2$ + O, Allantoïn;
Luramid H $\bar{A}m^2$ + O, Uramil;
Dilurimid $\bar{A}m^3$ $\bar{A}m^3$, Murexid.

Gäbe man den dreibasischen Säuren analoge Definitionen, so liesse sich durch den Namen die Zusammensetzung des Phosphams, des Phosphamids, des Biphosphamids, des Chlorophosphamids ausdrücken. So ist z. B. das Biphosphamid metaphosphorsaures Imid; seine Formel würde sein:

P O $\bar{A}m^4$,

woraus hervorgeht, dass durch Zusatz von H_4 O_2 metaphosphorsaures Ammonium entstehen würde. Das *Phospham* wäre ein phosphorsaures Triimid, P H $\bar{A}m^3$ $\bar{A}m^3$ + O, welches durch Absorption von H_6 O_3 in saures Phosphat übergehen würde.

Wenn festes Chlorcyan auf Ammoniak einwirkt, so hat man:

C_3 N_3 Cl_3 + $(H_3 N)_2$
— Cl_2 — H

= C_3 N_3 Cl + $(H_3 N)_2$ = C_3 N_3 Cl $(\bar{A}m^2)_2$,

folglich das Chlorocyanilid = C_3 N_3 Cl $(\bar{A}n^2)_2$.

Das Ammoniak muss, ich wiederhole es, durch $\bar{A}m^1$ ausgedrückt werden. Da die erste Verbindung mit dem Namen Chlorocyanamid bezeichnet wird, so müsste die zweite Anil-Chlorocyanamid heissen. Eben so müsste man sagen: Carbamid, Anil-Carbamid, Naphtalidam u. s. w.

Die angeführten Beispiele werden hinreichend sein, um sich von meiner Methode eine Vorstellung machen zu können; ich stellte letztere nicht sowohl auf, damit sie allgemein angenommen werde, als vielmehr die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf zu lenken und zu zeigen, dass es in dieser Richtung möglich sei, ein System von Formeln, eine Classification und eine Nomenclatur einzuführen, die passender als die bisher befolgten *sein würden.*

XXVII.

Ueber die Kobaltidcyanwasserstoffsäure.

Von

C. Zwenger.

Der Verfasser stellte (Annal. d. Chemie u. Ph. LXII, 157) diese Säure, die er, nach Analogie der Ferridcyanwasserstoffsäure, Kobaltidcyanwasserstoffsäure nannte, dar, indem er Kobaltidcyankupfer durch Schwefelwasserstoff zerlegte; die vom Schwefelkupfer abfiltrirte farblose Lösung giebt beim Eindampfen die Kobaltidcyanwasserstoffsäure. Ferner lässt sie sich darstellen, wenn man eine wässrige Lösung des Kobaltidcyankaliums mit einem geringen Ueberschusse von concentr. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch einige Zeit erwärmt; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das schwefelsaure Kali aus und die Kobaltidcyanwasserstoffsäure bleibt in Auflösung; eben so kann man diese Säure durch Zersetzen des Kobaltidcyankaliums mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trokne und Ausziehen mit absolutem Alkohol darstellen. Die Säure krystallisirt aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in kleinen, farblosen, glänzenden Nadeln; sie reagirt stark sauer und zerlegt mit Leichtigkeit kohlensaure Salze; Basen werden von ihr völlig neutralisirt und sie verbindet sich mit fein zertheiltem Eisen, Zink bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwickelung. Sie zerfliesst an der Luft. Ihre wässrige Lösung wird durch Sieden nicht oder nur wenig zersetzt. Sie löst sich leicht in Alkohol, nicht aber in wasserfreiem Aether. Bei 100° wird die krystallisirte Säure unter Wasserverlust weiss und undurchsichtig, bleibt aber unverändert. Bei 190° wird sie grün und bei noch höherer Temperatur nach und nach blau; bei 250° ist der Rückstand vollkommen blau, bei noch stärkerem Erhitzen bleibt eine voluminöse schwarze Masse von Kohlenkobalt. Die Kobaltidcyanwasserstoffsäure gab bei der Analyse: 26,25 Kobalt, 31,04 Kohlenstoff, 1,94 Wasserstoff; da Kohlenstoff und Stickstoff als Cyan vorhanden waren, wurde der Stickstoff nicht besonders bestimmt.

Aus diesen Zahlen ergab sich die Formel:

$$Co_2\ Cy_3 + 3\ H + H\ O.$$

Salzsäure löst die K. unverändert, concentrirte Salpetersäure wenig, wasserhaltige leichter. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie in Co O, C O_2, S O_2 und nach vollendeter Zersetzung bleibt schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxydul zurück. Durch Zusatz von überschüssigem Wasser während der Zersetzung wird ein röthlicher, krystallinischer Körper: Co_2 Cy_6 + 3 Co + 12 H O gefällt. — Der Verfasser beschreibt nun die Darstellung und die Analyse vieler Kobaltidcyanverbindungen, er stellt die meisten dieser Verbindungen durch Zersetzen des Kobaltidcyankaliums mit dem entsprechenden Salze und des kohlensauren Salzes mit Kobaltidcyanwasserstoffsäure dar. — Die Kobaltidcyanwasserstoffsäure ist nach der Ansicht des Verf. als eine dreibasische Wasserstoffsäure zu betrachten. Das hypothetische Radical dieser Säure besteht aus den Elementen von 3 At. Cyan und 2 At. Kobalt und lässt sich durch das Zeichen Kyc ausdrücken; er stellte für die von ihm untersuchten Salze folgende Formeln auf:

Kobaltidcyan Co_2 N_6 C_{12} = Kyc.
Kobaltidcyanwasserstoffsäure Kyc + 3 H + H O.
Kobaltidcyankalium Kyc + 3 K.
Kobaltidcyannatrium Kyc 3 Na + 4 H O.
Kobaltidcyanammonium Kyc + 3 N H_4 + H O.
Kobaltidcyanbaryum Kyc + 3 Ba O + 6 H O + 16 H O.
Kobaltidcyankupfer Kyc + 3 Cu + 7 H O.
Kobaltidcyankupferammoniak Kyc + 3 Cu + 2 N H_3 + 5 HO.
Kobaltidcyankobalt Kyc + 3 Co + 14 H O.
Kobaltidcyankobalt Kyc + 3 Co + 12 H O.
(Zersetzungsproduct der Kobaltidcyanwasserstoffsäure.)
Kobaltidcyannickel Kyc + 3 Ni + 12 H O.
Kobaltidcyannickelammoniak Kyc + 3 Ni + 2 N H_3 + 7 H O.
Kobaltidcyanblei Kyc + 3 Pb + H O + 3 H O.
Basisches Kobaltidcyanblei Kyc + 3 Pb + 6 Pb O + 3 H O.
Kobaltidcyansilber Kyc + 3 Ag.
Kobaltidcyansilberammoniak Kyc + 3 Ag + N H_3 + H O.
Kobaltcyanür Co Cy + 2 H O.

XXVIII.

Ueber einen eigenthümlichen neuen Stoff in der Oenanthe fistulosa.

Von

Gerding.

In der bekannten Umbellifere, der Oenanthe fistulosa, fand ich einen harzähnlichen Körper, dessen Mittheilung vielleicht nicht uninteressant sein dürfte; ich stehe daher nicht an, die Resultate meiner Versuche, die freilich wegen Mangels an Material für dieses Mal nur gering sein konnten, hier anzuführen.

Meine Absicht war dahin gerichtet, aus dem frischen Kraute der genannten Pflanze, welches schon beim Zerreiben zwischen den Fingern einen eigenthümlichen narcotischen Geruch erkennen lässt, das wirklich narcotische Princip zu isoliren; jedoch führten die hierzu gewählten Wege, namentlich der vermittelst Destillation mit Kalilauge, zu keinem Resultate. Es wurden daher zwanzig Pfunde des frischen Krautes bei gewöhnlicher Temperatur zu wiederholten Malen mit 80procentigem Weingeist extrahirt, die erhaltenen, intensiv grünen Auszüge durch acetylsaures Bleioxyd vom Chlorophyll etc. befreit, so dass die von diesem grünen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit hellgelb erschien und von einem noch mehr penetranten, fast rübenähnlichen Geruche begleitet war. Aus diesen gereinigten Flüssigkeiten wurde das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das gebildete Schwefelblei abgesondert und die mit Schwefelwasserstoff geschwängerten Flüssigkeiten nicht allein zur Verjagung desselben, sondern bis zum achten Theile ihres Volumens gelinde eingedampft, bei welcher Concentration ein eigenthümlicher harzähnlicher Körper sich auszuscheiden begann, der sich bei noch fortgesetzter Verdampfung vermehrte, so dass die sämmtlichen im Volumen verminderten Flüssigkeiten in eine sirupartige, zuletzt harzähnliche klebrige Masse verwandelt wurden, die aus 20 Pfunden Krautes circa 4 bis 5 Grammen betrug. Der schwarzbräunliche Körper ist etwas zähe, hat einen höchst widrigen kratzenden Geschmack und einen penetrant narcotischen Geruch, der sich nicht leicht von den Händen entfernen lässt, behauptet un-

ter 12 Grad C. eine zähe Consistenz, bei etwas höherer Temperatur wird er weich und beginnt bei 20 Grad C. zu zerfliessen, löst sich in Wasser nicht, in Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur wenig, dagegen ist er in 12 Theilen desselben bei 45 bis 50 Grad vollkommen löslich, ebenfalls in Acetylsäure bei derselben Temperatur ganz löslich, in Aether wenig, in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure unlöslich; Salpetersäure wirkt auf den Körper zerstörend ein, wodurch eine rothe Färbung desselben hervorgerufen wird.

Ich schlage für diesen beschriebenen harzähnlichen Körper den Namen *Oenanthin* oder *Oenanthin-Harz* vor.

Beim Erhitzen in der Glasröhre zeigte sich, dass der Körper stickstoffhaltig ist, indem sich unter weissen Dämpfen, die sich im obern Theile der Röhre condensirt absetzten, ein animalischer Geruch entwickelte; ausserdem ist aber auch der Stickstoff-Gehalt dadurch nachgewiesen worden, dass nach hinzugefügtem kaustischem Kali Ammoniak-Entwickelung erfolgte, welches die blaue Färbung angefeuchteten rothen Lakmus-Papieres und Nebelbildung vermittelst Chlorwasserstoffsäure bestätigten. Obgleich ich den Körper wiederholt in Weingeist auflöste und die Lösung verdampfte, so gelang es mir dennoch nicht, eine Krystallform hervorzurufen, denn ich erhielt selbst nach einer sechsmaligen Operation wieder den ursprünglich beschriebenen Körper.

Die Lösung in Weingeist reagirte säuerlich; in ihr bringt hinzugefügtes

Platinchlorid einen *gelben krystallinischen Niederschlag* hervor;

Quecksilberchlorid bewirkt eine *weisse, in's Graue übergehende Fällung;*

Ammoniak fällt *braun flockig;*

Kali bewirkt eine Trübung; in grösserer Menge zugesetzt, scheidet dasselbe Harz aus;

kohlensaures Natron bringt einen gelbbraunen, sich fast pulverförmig absetzenden Niederschlag hervor;

kohlensaures Ammoniak ebenfalls;

salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen bedeutenden rothbraunen Niederschlag;

Schwefelsäure fällt *braun pulverförmig;*

Chlorwasserstoffsäure mehr *gelbbraun,* aber auch *pulverförmig.*

Der durch kohlensaures Natron gefällte Niederschlag giebt, mit Weingeist ausgezogen und abgedampft, eine harzige önanthinähnliche Masse, und in der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit bringt Chlorwasserstoffsäure, im Ueberschuss zugesetzt, einen gelben pulverförmigen Niederschlag hervor. In einer Lösung des Oenanthin-Harzes in Acetylsäure bewirkte Ammoniak, im geringen Ueberschusse zugesetzt, einen *braunen pulverförmigen Niederschlag*, welcher in hohem Grade die chemischen Eigenschaften des beschriebenen Körpers besitzt, nur fehlt ihm in physikalischer Beziehung die Eigenschaft des Harzigen, ich möchte daher den bis jetzt abgehandelten harzigen Körper „Oenanthin-Harz" nennen und dem durch Ammoniak gefällten braunen pulverförmigen Körper den Namen „Oenanthin" beilegen, welcher wohl in dem Oenanthin-Harze an eine Säure gebunden sein muss, denn bei der Destillation eines alkoholischen Auszuges des Oenanthin-Harzes scheidet sich in der Retorte fortwährend bis zum Ende der Operation Harz aus, während sich über dem Niveau der Flüssigkeit stets ein weisslicher Ring absetzt, der sich verflüchtigt und dem Destillate einverleibt wird; dieses bildet eine weiss getrübte, schwach sauer reagirende Flüssigkeit von einem dem Oenanthin-Harze ähnlichen, aber bedeutend milderen und angenehmeren Geruch begleitet, der meiner Meinung nach von einer flüchtigen Säure, die in der Flüssigkeit enthalten sein muss, herrührt. Ich möchte demnach die Vermuthung aufstellen, dass in dem Oenanthin-Harze neben dem Nitro-Körper eine flüchtige Säure enthalten ist, die durch Destillation getrennt werden kann, um so mehr, da sämmtliche alkoholischen Lösungen des Oenanthin-Harzes nicht alkalisch, sondern säuerlich reagiren.

Leider war es mir nicht vergönnt, diese zuletzt aufgestellten Hypothesen zu constatiren, indem ich wegen Mangels an Material meine Untersuchungen einstweilen einstellen musste; jedoch behalte ich mir vor, sobald mir die Pflanze im frischen Zustande und in gehöriger Quantität wieder zur Disposition steht, meine Forschungen über diesen Gegenstand weiter zu extendiren.

Endlich bemerke ich noch, dass das Oenanthin-Harz auf den animalischen Organismus eine heftige Wirkung äussert, denn ein halber Gran, von einem Erwachsenen zu sich genommen, bringt ein lange anhaltendes Kratzen am Gaumen hervor und lässt zwei bis drei Stunden Heiserkeit zurück, ein Gran bewirkt aber

schon gelindes Erbrechen; es dürfte daher dieser Körper vielleicht auch in pharmakodynamischer Hinsicht nicht uninteressant sein und wohl gar nach genauer Prüfung manchem andern Narcoticum gleichgestellt werden können.

XXIX.
Ueber das Amidulin.

(Aus einem Schreiben des Prof. Franz Schulze an Marchand.)

— Amidulin nenne ich eine Modification der Stärke (Diminutiv-Endigung und zugleich an Inulin erinnernd), welche den Uebergang von der eigentlichen Stärke zum Inulin oder dem Dextrin vermittelt. Es ist eine Zwischenstufe, die allen Umbildungen der Stärke in Dextrin vorausgeht. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass sie in heissem Wasser leicht und vollständig löslich ist. Aus der wässrigen concentrirten Lösung scheidet sie sich nach längerer oder kürzerer Zeit wegen ihrer Unlöslichkeit in kaltem Wasser wieder aus. Die Reaction gegen Jod ist wie bei der Stärke.

Die Verbindung erinnert an Jacquelain's Stärkemehlkügelchen und ist damit vielleicht identisch. Ich halte die letztern für ein Gemenge von unveränderter Stärke mit Amidulin. — Vom Inulin unterscheidet sich dasselbe dadurch, dass es nicht wie jenes durch blosses Kochen der wässrigen Lösung in Zucker verwandelt wird, und durch die Reaction gegen Jod. Dem Dextrin nähert es sich im Gegensatz zu der Stärke unter andern auch dadurch, dass seine Lösung die Polarisationsebene stark rechts ablenkt. Die Reactionen gegen Kalk- und Baryt-Wasser, so wie gegen basisch-essigsaures Bleioxyd, sind gleich Null, also von denen der angeblichen Stärkeauflösung verschieden.

Die Darstellung dieses Stoffes betreffend, so verfährt man ähnlich wie bei der Bereitung von Dextrin, nur mit dem Unterschiede, dass man das Kochen des Gemisches von Schwefelsäure, Wasser und Stärke unterbricht, sobald die Stärke eben gelöst ist. Säure wird, während die Flüssigkeit noch heiss ist,

mit kohlensaurem Kalke abgestumpft. Aus der ganz klaren filtrirten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit, oft erst nach mehreren Tagen, das Amidulin in leicht filtrirbaren Flocken ab, welche beim Trocknen den Habitus beiliegender Probe annehmen. (Ich kann diesen nur mit dem Ansehen von weissem Sago vergleichen. Md.) Die Elementarzusammensetzung stimmt genau mit der der Stärke überein.

Eldena, d. 28. Dcbr. 1847.

XXX.

Ueber die Nitrate des Wismuths und des Kupfers.

Von

John Hall Gladstone.

(Memoirs and Proceedings of the Chemical Society. T. 3, p. 480.)

In den *Annales de Chimie et de Physique* vom Jahre 1846 *) erschien eine Abhandlung von Herrn Gerhardt, in welcher derselbe zeigte, dass das basische salpetersaure Kupferoxyd, auf welche Weise es auch dargestellt sei, die Zusammensetzung $N O_5$, 4 Cu O, 3 H O habe, und dass das hellblaue neutrale Salz 4 Aequivalente Krystallwasser enthalte, statt 3, wie man es früher annahm.

Nach der Bekanntmachung dieser Notiz lenkte Prof. Graham meine Aufmerksamkeit auf das basische salpetersaure Wismuthoxyd, indem er glaubte, es könnte ein gleicher Irrthum in der früher angenommenen Formel dieses Salzes sein, besonders wenn man berücksichtigt, dass die procentische Menge des Wismuthoxyds in beiden Fällen dieselbe ist. Nun hat Duflos vor langer Zeit die Zusammensetzung des basischen Salzes, das er durch die vierundzwanzigfache Menge Wasser aus dem neutralen abschied, eben so gefunden, wie sie Gerhardt für das Kupfersalz angiebt, nämlich 4 Bi O, $N O_5$ + 3 H O. Es war daher

*) Dies. Journ. Bd. XXXIX, S. 136.

wünschenswerth, die Zusammensetzung des durch Erhitzung des neutralen Salzes gebildeten basischen Salzes zu untersuchen, eben so wie die des neutralen Salzes selbst.

Das basische Salz kann zur Untersuchung leicht im reinen Zustande dargestellt werden, durch Auflösung des reinen Wismuths in starker Salpetersäure. Das neutrale Salz krystallisirt von selbst aus der Flüssigkeit heraus, die Krystalle werden einige Stunden lang bei 150° C. erhalten. Das so erhaltene basische Salz ist ein weisses Pulver, welches seine Säure und Wasser bei 260° C. verliert.

Um die Wassermenge in dem Salze zu bestimmen, wurde in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase eine abgewogene Menge des Salzes bis zur Rothgluth erhitzt und das sich entwickelnde Gas über glühendes Kupfer geleitet, um die Salpetersäure zu zersetzen; das Wasser wurde in einer Chlorcalciumröhre aufgesammelt. Im ersten Versuch wurde statt des Kupfers Bleioxyd angewendet, welches bei 150° C. erhalten wurde. Man fand, dass die ganze Menge der Salpetersäure zurückgehalten wurde.

	1.	2.	3.	Frisch bereitet.
Angewendete Substanz	18,21	22,00	13,14	23,17
erhaltenes Wasser	0,57	0,79	0,43	0,69
diese Zahlen geben	3,1	3,6	3,2	3,0 %.

Bei einer unmittelbaren Stickstoffbestimmung wurden von 17,82 Grs. des Salzes 2,85 Cubikzoll Gas erhalten; diesem entsprechen 18,49 p. C. Salpetersäure.

Eine Bestimmung des Wismuthoxyds durch Glühen des Salzes im Platintiegel gab von 33,635 Grs. einen Rückstand von 26,65 Grs. oder 79,23%.

Diese Zahlen stimmen mit denen, welche aus der Formel von Graham $H O, N O_5 + 3 Bi O$ sich ergeben, überein:

	Berechnet.	Gefunden.
Wismuthoxyd	79,01	79,23
Salpetersäure	17,99	18,49
Wasser (aus 4 Versuchen)	3,00	3,22.

Der in der Salpetersäure enthaltene Stickstoff beträgt nach der Berechnung 4,66%; gefunden sind 4,81%.

Es wird durch die Einwirkung des Wassers auf das neutrale Salz nicht ein einfaches basisches Salz erzeugt, und aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Magisterium Bismuthi ein Gemenge von zweien oder mehreren derselben. Ein einziger Versuch von mir lieferte 0,9% Wasser bei diesem.

Die Analyse des neutralen Salzes ist mit viel grösserer Schwierigkeit verbunden, da es unmöglich ist, die Substanz von anhängendem Wasser und Säure zu befreien, ohne Efflorescenz oder Zersetzung befürchten zu müssen. Um das Wasser zu bestimmen, wurden die abgelaufenen Krystalle zwischen Löschpapier getrocknet, zerrieben, einen oder zwei Tage in das Vacuum über kaustische Kalistücken gebracht; zu einer zweiten Bestimmung wurden die Krystalle zerrieben und einige Minuten zwischen zusammengelegtem Papiere gepresst, während zu einem dritten Versuch sie nur getrocknet wurden, ohne zerrieben zu werden. Folgende Zahlen wurden erhalten:

	1.	2.	3.
Angewendete Substanz	19,02	16,46	15,63
erhaltenes Wasser	3,715	3,21	3,04.

Diese Zahlen geben 19,5; 19,4; 19,4% Wasser. Diese Zahl muss genau sein, da nur bei dem dritten Versuch Wasser anhängen konnte, was bei dem ersten nicht möglich war, und jener fast genau dieselbe Menge gab wie dieser.

Eine ähnliche Uebereinstimmung herrscht zwischen der procentischen Menge des Wismuthoxydes, welches auf verschiedene Weise abgeschieden wurde. Im ersten Versuche wurden die Krystalle des Salzes gepulvert und zwischen Löschpapier einige Minuten gepresst, gewogen und sodann bis zu 150° C. erhitzt, um das bereits analysirte Subnitrat zu erhalten. Endlich wurde die Temperatur gesteigert, um alles Wasser und Säure auszutreiben. Zu einem zweiten Versuch wurde eine frisch bereitete Menge gepulvert und über kaustisches Kali in das Vacuum gebracht. Zu einem dritten und vierten Versuche wurden Krystalle angewendet, welche einige Tage zwischen Papier gelegen hatten. Die Verwitterung begann sich so eben zu zeigen. Bei dem fünften Versuch wurden die best aussehenden Krystalle ausgewählt und das Wismuthoxyd niedergeschlagen. In der Hoffnung, das salpetersaure Wismuthoxyd aus einer schwach sauren Lösung erhalten zu können, löste ich etwas von dem Salze in einer sehr verdünnten Salpetersäure auf, doch konnten keine Krystalle aus der Flüssigkeit eher erhalten werden, als bis die Masse fast zur Trockne gekommen war und die Säure durch Verdampfung des Wassers sich stark concentrirt hatte. Das daraus anschiessende Salz wurde gepulvert, getrocknet und lie-

ferte die sechste Analyse. Für den siebenten Versuch wurde etwas metallisches Wismuth ungelöst in der Salpetersäure gelassen, bis dieselbe so weit verdampft war, dass nur noch eine schwache Wirkung auf das Metall stattfand. Die Mutterlauge erfüllte sich mit kleinen Krystallen, welche sogleich getrocknet und der Untersuchung unterworfen wurden. Folgendes sind die Resultate der Versuche.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Angewendete Substanz	29,19	27,01	26,27	21,02	19,95	14,55	14,89
basisches Salz	17,84	—	16,00	13,69	—	—	—
Wismuthoxyd	13,98	12,98	12,72	10,69	9,54	6,92	7,15.

Diese Zahlen geben:

BiO in 100 Th.	47,89	48,05	48,42	48,54	47,82	48,29	48,02.

Wenn man das Atomgewicht des basischen Salzes $= \frac{300,21}{3}$ $= 100,07$ setzt, so wird das Atomgewicht des neutralen Salzes nach den Versuchen sein **163,7**; **164,1**; **161,0**.

Diese Zahlen stehen zwischen denen aus den Formeln Bi O, $N O_5 + 3$ H O und Bi O, $N O_5 + 4$ H O in der Mitte.

	Bi O, $N O_5 + 3$ H O.	Bi O, $N O_5 + 4$ H O.
Wismuthoxyd	49,39	46,76
Salpetersäure	33,74	31,95
Wasser	16,87	21,29
	100,00	100,00
Atomgewicht	160,07	169,07.

Die Zahlen stimmen jedoch bei weitem besser mit den Zahlen, welche aus der Formel 2 (Bi O, $N O_5$) + 7 H O hergeleitet werden.

	Mittel der Versuche.	2 (Bi O, $N O_5$) + 7 H O.
Wismuthoxyd	48,15	48,05
Salpetersäure	32,38	32,81
Wasser	19,47	19,14
	100,00	100,00.

Wenn man das Aequivalent des Wismuths wie Berzelius und Regnault annimmt (212,86), so würde das neutrale Salz die Formel erhalten $Bi_2 O_3$, 3 $N O_5$, welches verbunden sein würde mit $10\frac{1}{2}$ Aequivalenten Wasser. Schreibt man daher dem Salze die nicht ungewöhnliche Menge von 10 Aeq. Wasser zu, so würde die Formel werden $Bi_2 O_3$, 3 $N O_5$ + 10 H O.

Diese letzte Annahme stimmt nicht so vollkommen mit den Resultaten der Versuche, ist jedoch mit denselben nicht unvereinbar.

	Mittel der Versuche.	$Bi_2 O_3$, 3 N O_5 + 10 H O.
Wismuthoxyd	48,15	48,49
Salpetersäure	32,38	33,11
Wasser	19,47	18,40
	100,00	100,00.

Nimmt man das hohe Aequivalent des Wismuths an, so würde das basische Salz die Formel darstellen H O, N O_5 + Bi_2 O_3.

Ich habe meine Versuche genau beschrieben, weil H. Heintz für das Salz die Formel 3 N O_5 + Bi_2 O_3 + 9 H O, oder nach der andern Ansicht für das Atomgewicht des Wismuths Bi O, N O_5 + 3 H O angegeben. Er fand jedoch etwas mehr als die berechnete Menge Wasser, ein Umstand, den er der anhängenden Feuchtigkeit zuschreibt.

Da das Salz indessen verwittert, so glaube ich, ist die Schwierigkeit, dasselbe zu trocknen, nicht so bedeutend. Hr. Freundt*) giebt folgende Resultate seiner Analysen an von Präparaten, die auf drei verschiedene Weisen dargestellt waren:

Wismuthoxyd	49,00	49,00	48,30
Salpetersäure	33,25	32,33	31,08
Wasser	17,75	—	20,62
	100,00		100,00.

Diese Zahlen stimmen zwar nicht genau mit der Formel, sprechen aber doch eher für die von mir angenommene Zusammensetzung des Salzes. Hr. Freundt sucht namentlich zu zeigen, dass das neutrale Salz, mit vielem Wasser behandelt, in ein basisches Salz zerfällt, während die freigewordene Säure das ursprüngliche neutrale Salz in Auflösung erhält. Ich wiederholte seine Versuche und erhielt aus der filtrirten Lösung zuerst ein basisches Salz in schönen Federn von Silberglanz und darauf, als die Flüssigkeit anfing zu verdampfen, Krystalle von dem gewöhnlichen Ansehen des salpetersauren Wismuthoxyds.

14,93 Grs. gaben 7,10 Grs. Wismuthoxyd, oder 47,55%.

Diese Analyse bestätigt Hrn. Freundt's Angabe und meine obigen Versuche.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Bei der Krystallisation von salpetersaurem Kupferoxyd bei 20° C. erhielt ich gleichartige schöne blaue prismatische Krystalle,

*) *Chemical Gazette, 1844. March.*

offenbar ohne Beimischung des Salzes mit 6 Atomen Wasser; die hohe Temperatur, bei welcher die Krystallisation erfolgt, schloss die Bildung des letztern aus.

Die so erhaltenen Krystalle sind stark zerfliessend und verwittern nicht wie die von H. Gerhardt untersuchten, welche wahrscheinlich etwas von dem höhern Hydrat enthielten. Durch Pressen zwischen Löschpapier ist es daher unmöglich, das Salz von anhängendem Wasser zu befreien; in das Vacuum gebracht, werden die Krystalle bald trocken und nehmen ein glänzendes Ansehen an. Die Mengen des Metalloxyds und Wassers wurden wie bei dem Wismuthsalz bestimmt. Es lieferten:

	Zwischen Papier getrocknet.			Im Vacuum getrocknet.		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Angewendete Substanz	36,51	19,49	7,81	22,02	12,92	9,79
Kupferoxyd	12,02	6,31	2,54	7,31	4,32	3,24.

Diese Zahlen entsprechen:

Kupferoxyd in 100 Th.	32,92	32,38	32,40	32,40	33,44	33,10.

Im Mittel also 32,77.

	Zwischen Papier getrocknet.		Im Vacuum getrocknet.	
	1.	2.	3.	4.
Angewendete Substanz	14,70	11,75	9,58	10,04
erhaltenes Wasser	3,56	2,70	2,07	2,11.

Diese Zahlen entsprechen:

Wasser in 100 Th.	24,2	22,9	21,6	21,1.

Im Mittel 22,45.

Diese Zahlen stimmen genau mit der von Graham aufgestellten Formel überein.

	Mittel der Versuche.	$Cu\,O, N\,O_5 + 3\,H\,O$.
Kupferoxyd	32,77	32,90
Salpetersäure	44,78	44,73
Wasser	22,45	22,37
	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des zweiten Salzes mit 6 At. Wasser, wie sie Graham angegeben, ist von H. Gerhardt als richtig erkannt worden. Das basische Salz, welches durch Erhitzen des neutralen Salzes erhalten wurde, ward auf gleiche Weise analysirt:

Angewendete Substanz	15,75	Grs.	
erhaltenes Kupferoxyd	10,39	„	66,0%.
Angewendete Substanz	6,81	„	
erhaltenes Wasser	0,76	„	11,1%.

Dieses Resultat stimmt überein mit H. Gerhardt's Angaben, wie nachstehende Zahlen zeigen:

	Versuch.	$N O_5, 3 H O + 4 Cu O.$
Kupferoxyd	66,0	66,23
Salpetersäure	22,9	22,51
Wasser	11,1	11,26
	100,0	100,00.

Es ist also klar, dass, wenn die richtige Zusammensetzung der prismatischen Krystalle von Kupferoxydnitrat $Cu O, N O_5 + 3 H O$ und die des Wismuthsalzes $2 (Bi O, N O_5) + 7 H O$ ist, keine Aehnlichkeit zwischen beiden Salzen besteht.

Da die basischen Salze, welche durch Erhitzen der neutralen entstehen, zusammengesetzt sind aus $4 Cu O, N O_5 + 3 H O$ und $3 Bi O, N O_5 + H O$, so sind die Verbindungen auch in dieser Beziehung von einander getrennt.

Die rationellen Formeln dieser beiden Classen von Salzen, denen ich den Vorzug gebe, sind folgende:

1. Krystallisirtes salpeters. Wismuthoxyd $2 (Bi O, N O_5) + 7 H O$,
   basisches Salz $H O, N O_5 + 3 Bi O$.
2. Rhomboïdisches salpeters. Kupferoxyd $Cu O, N O_5 + 6 H O$,
   prismatisches „ „ $Cu O, N O_5 + 3 H O$,
   basisches Salz $Cu O, N O_5 + 3 (Cu O, H O)$.

Es scheint also, dass in dem basischen Salze die 3 Atome Wasser des neutralen prismatischen durch 3 Atome Kupferoxydhydrat ersetzt worden sind.

XXXI.

Ueber die Reagentien auf Strychnin.

Von

Eugen Marchand.

(Journ. d. Pharmacie et de Chim. XIII, p. 251.)

Im Jahre 1843 machte ich auf die charakteristische Eigenschaft des Strychnins aufmerksam, in Berührung mit Bleisuperoxyd, mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusammen-

gerieben, die ein p. C. Salpetersäure enthält, eine blaue Färbung zu zeigen, die schnell in's Violette, dann in's Rothe und endlich in's Gelbe übergeht. Seitdem haben sich mehrere Chemiker mit dieser Reaction beschäftigt; einer derselben, Herzog, schlug vor, die Salpetersäure als überflüssig wegzulassen, ein anderer will das Bleisuperoxyd durch Mangansuperoxyd ersetzt wissen, Otto endlich wendete anstatt dieser Oxyde zweifach-chromsaures Kali an, welches eine weit schönere violette Färbung erzeugen soll.

Ich erlaube mir in Bezug auf diese Vorschläge einige Bemerkungen, die zeigen sollen, dass die von mir angegebenen Reagentien bis jetzt am besten die angedeutete Reaction zeigen.

Die in dem Verhältniss von 1 p. C. zur Schwefelsäure zugesetzte Salpetersäure ist keineswegs überflüssig, da durch deren Mitwirkung die Reihe der angezeigten Färbungen schneller sich zeigt und bemerklicher wird, als wenn die Salpetersäure fehlt. Es war mir wohl bekannt, dass das Strychnin unter der Einwirkung von reiner Schwefelsäure und Bleihyperoxyd eine schöne blaue Färbung zeigt; es ist aber unmöglich, die rothe und gelbe Färbung zu beobachten. — Hinsichtlich der Anwendung des Mangansuperoxyds anstatt des Bleisuperoxyds bemerke ich, dass, da bisweilen die Mangansalze roth gefärbt sind, es nach diesem Verfahren ungewiss bleibt, ob die entstandenen Färbungen der zu untersuchenden Substanz einzig von Strychnin herrühren. Dasselbe gilt von dem von Otto vorgeschlagenen zweifach-chromsauren Kali, das in diesem Falle mit Schwefelsäure eine gelbe oder grüne Färbung geben muss; da meiner Ueberzeugung nach nur die Aufeinanderfolge der von mir angegebenen Färbungen als charakteristisches Kennzeichen des Strychnins gilt, so werden mindestens eine, bisweilen auch zwei Färbungen, nämlich die gelbe und rothe, undeutlich und die Reaction selbst dadurch ungewiss.

Will man das von mir vorgeschlagene Reagens auf Strychnin anwenden, so muss man das Alkaloïd, mit etwas Bleisuperoxyd gemengt, mit concentrirter Schwefelsäure zusammenreiben, die 1 p. C. Salpetersäure enthält. Die Farben werden sein: Blau, das schnell in's Violette, dann nach und nach in's Rothe und endlich nach einigen Stunden in's Zeisiggrüne übergeht.

XXXII.

Ueber die Darstellung des Goldoxyds.

Von

L. Figuier.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XII, p. 401.*)

(Auszug.)

Der Verfasser prüft die vorhandenen Methoden zur Darstellung des Goldoxyds und erwähnt zuerst die von Pelletier, nach welcher eine Goldlösung mit Talkerde behandelt und die entstandene goldsaure Talkerde durch verdünnte Salpetersäure zersetzt wird. Pelletier giebt an, einen Theil Gold in vier Theilen Königswasser zu lösen und die Auflösung darauf durch Abdampfen zu concentriren, wodurch der grösste Theil der freien Säure verjagt wird. Nachdem die Lösung mit Wasser verdünnt wurde, siedet man dieselbe einige Minuten lang mit 6 Theilen Talkerde. Der entstandene, voluminöse, gelbe Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, so lange mit Wasser gewaschen, bis alles Chlor entfernt ist, und darauf zwischen Fliesspapier gepresst, um den Niederschlag leicht vom Papier lostrennen zu können. Er wird dann in Wasser suspendirt und mit Salpetersäure behandelt, wodurch das Goldoxyd in Form eines braunrothen, gallertartigen Niederschlages gefällt wird, den man zur Entfernung der letzten Spur von Talkerde mit siedendem Wasser behandelt. —

Das zweite Verfahren ist vom Verfasser schon in seiner frühern Abhandlung „über die Sauerstoffverbindungen des Goldes“ erwähnt worden, es beruht auf der Zersetzung des Goldchlorids durch kohlensaures Natron in der Siedehitze, mit der Vorsicht, nur genau die Säure zu sättigen. Zu diesem Zwecke wird die Lösung des Goldes in Königswasser zur Trockne verdampft und der Rückstand, aus metallischem Golde und Goldchlorür bestehend, in einer geringen Menge Königswasser gelöst, vorsichtig zur Trockne verdampft und wieder in Wasser gelöst. Es ist nothwendig, alle Säure zu verjagen, weil sich ausserdem auf Zusatz von kohlensaurem Natron das Doppelsalz Natrium-goldchlorid bilden würde. Die Goldchloridlösung wird dann mit

Krystallen von reinem, chlorfreiem kohlensaurem Natron genau gesättigt; hätte man letzteres im Ueberschusse zugesetzt, so würde sich in der Wärme der grösste Theil des Goldoxydniederschlages wieder aufgelöst haben. Die genau gesättigte Lösung wird eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wodurch der grösste Theil des Goldoxyds in Gestalt eines hellbraunen Pulvers ausgeschieden wird. Ungefähr $\frac{1}{8}$ des Goldes bleibt als goldsaures Natron oder als Natriumgoldchlorid in Lösung. Um dieses Gold zu fällen, setzt man überschüssiges kohlensaures Natron zur Lösung, wodurch sich goldsaures Natron bildet und die Flüssigkeit eine grüne Farbe annimmt; setzt man zu der Flüssigkeit so viel verdünnte Schwefelsäure, um das freie Alkali zu sättigen, so schlägt sich beim Erwärmen das Goldoxyd nieder.

Das dritte, neuerdings von mir bekannt gemachte Verfahren besteht darin, eine Lösung von Goldchlorid in der Kälte mit Chlorbaryum zu behandeln, welchem man Aetzkali zusetzte. Es bildet sich ein Niederschlag von goldsaurem Baryt, der durch Salpetersäure zersetzt wird.

Um diese drei Methoden mit einander zu vergleichen, bestimmte ich die Quantität Oxyd, die ein gleiches Gewicht Gold nach einer jeden dieser Methoden liefern könnte.

a) 10 Grm. Gold gaben mir nach Pelletier's Verfahren 9,08 Grm. Goldoxyd, das an der Luft getrocknet worden war.

b) 10 Grm. Gold gaben nach der zweiten Methode, mit kohlensaurem Natron: 10,48 Grm. Oxyd.

c) 10 Grm. Gold gaben nach der dritten Methode 11,72 Grm. Goldoxyd.

Letzteres Verfahren ist also das vortheilhafteste, um so mehr, als das erhaltene Goldoxyd auch das reinste war. Das mit kohlensaurem Natron erhaltene Oxyd enthält stets eine geringe Menge Alkali, das durch Auswaschen nicht entzogen werden kann; man kann sich davon überzeugen, indem man ein wenig dieses Oxydes erst erhitzt und dann in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; die vom Gold abfiltrirte Flüssigkeit lässt stets beim Abdampfen einen Rückstand von Chlornatrium. Das nach der dritten Methode dargestellte Goldoxyd, auf dieselbe Weise behandelt, giebt keinen wägbaren Rückstand und die saure Lösung wird durch Schwefelsäure kaum getrübt.

Die letztere Methode verdient deshalb wohl, etwas näher beschrieben zu werden.

Man löst einen Theil Gold in vier Theilen Königswasser und verfährt mit der Lösung so, wie ich es bei der zweiten Methode angab. Die dadurch erhaltene säurefreie Goldchloridlösung wird mit reinem chlorfreiem Aetzkali bis zur alkalischen Reaction versetzt und darauf eine Lösung von Chlorbaryum zugesetzt, wodurch ein zeisiggrüner Niederschlag von goldsaurem Baryt entsteht. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos und das Gold ist fast vollständig daraus gefällt, der erhaltene Niederschlag ist schwer und daher leicht auszuwaschen. Nach gehörigem Auswaschen wird dieser Niederschlag in der Siedehitze mit Salpetersäure behandelt, wodurch das Goldoxyd freigemacht wird. Das Goldoxyd wird ausgewaschen, bis die Waschwasser Lakmuspapier nicht mehr röthen; das Goldoxyd bleibt rein auf dem Filter zurück.

In Bezug auf das Trocknen des Goldoxyds, gleichviel nach welcher Methode es bereitet wurde, ist zu bemerken, dass dasselbe am besten unter der Luftpumpe oder über Schwefelsäure, oder durch einfaches Pressen zwischen Fliesspapier und Aussetzen an die Luft geschehen kann. Oft wird beim Trocknen im Trockenofen ein Theil des Goldoxyds reducirt.

Schliesslich erwähnt der Verfasser das Verfahren, um das Gold aus allen Flüssigkeiten von diesen Operationen abzuscheiden. Die vom goldsauren Baryt herrührenden Waschwässer werden mit Schwefelsäure versetzt, um den Baryt abzuscheiden, und das Gold dann durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt. Die vom Goldoxyd herrührenden Waschwässer werden ebenfalls mit Schwefelsäure versetzt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft; der Rückstand wird in Königswasser gelöst, die Lösung abermals fast zur Trockne verdampft, mit Wasser verdünnt und ebenfalls mit schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, um das Gold regulinisch abzuscheiden.

XXXIII.

Ueber die in der chemischen Fabrik des Herrn L. Unger in Eilenburg stattgefundene Explosion bei der Bereitung von holzessigsaurem Natron.

Von

Ascan Conrad.

Der in Folgendem beschriebene, in theoretischer, als auch in praktischer Hinsicht gleich merkwürdige Fall nöthigt mich, zur Veranschaulichung der mächtigen Wirkung der Explosion eine specielle Uebersicht der Lage, als auch der inneren Einrichtung der betreffenden Fabrikgebäude zu geben. Die in der Hinterstadt zu Eilenburg gelegene chemische Fabrik befindet sich hart am Mulde-Mühlgraben und besteht aus 2 Flügeln, von denen der eine 138′ lang, 18½′ tief ist und mit der Vorderfront dem Süden zugekehrt ist. Vor ihm breitet sich die Muldenuferwiese aus und in directer Entfernung von circa 600 Schritten steht das Siechhaus. Dieser Flügel ist wiederum zusammengesetzt aus 3 Gebäuden, von denen das westlich gelegene in 2 Räumen die Niederlage, das mittlere das eigentliche Laboratorium ausmacht und das östliche verschiedene Maschinen, die durch ein Rosswerk getrieben werden, welches sich vor dem Hause befindet, enthält. Der 2te Flügel stösst mit seiner südlichen Giebelwand an die westliche des ersten.

An der Aussenseite der Vorderfront des Laboratoriums, ungefähr 2′ von der Eingangsthüre, befand sich in einem gemauerten Heerde ein 1½′ tiefer und 2′ im Durchmesser habender gusseiserner Kessel, dessen Wandungen ¾″ dick waren und dessen Feuerungszug sich mit den Zügen dreier, von aussen heizbarer, an der inneren Seite des Gebäudes gelegener Apparate in einer russischen Esse vereinte. Auf der entgegengesetzten Seite, ebenfalls im Innern, waren 5 Feuerungen, deren Züge in eine besteigbare Esse mündeten. Jede der Essen hatte eine Höhe von 35—40′.

Der Dachstuhl des mittleren Gebäudes ragte in einer Höhe von 6′ über dem gusseisernen Kessel hervor, um ihn einiger-

mässen vor herabfallendem Regen zu schützen. Zwischen dem Dache und den Frontmauern, in Höhe der Stichbalken, etwa 8″, und durch das Haubendach war den sich entwickelnden Dämpfen ein Ausweg gestattet. Die Verbindung des Laboratoriums mit der Niederlage war durch 2 offene Bogengänge hergestellt. 70 Fuss seitwärts in gleicher Richtung mit den Fabrikgebäuden lag das Comptoirgebäude.

Am 24. Juni befand sich in oben beschriebenem gusseisernen Kessel eine holzessigsaure Natron-Lösung, dargestellt durch Zersetzung des holzessigsauren Kalkes mit schwefels. Natron. Die heiss filtrirte Lösung, schon etwas abgeraucht, erfüllte den Kessel zu 2 Drittel und wurde durch einen zuverlässigen Arbeiter mittelst eines hölzernen Spatels bewegt. Urplötzlich erfolgte ein eigenthümlicher, dem Kanonendonner kaum vergleichbarer Knall, der, begleitet von einer eben so momentanen Feuererscheinung, folgende Wirkung äusserte: Der Kessel war zersprungen, die Stücke desselben nach allen Seiten geschleudert, die über demselben befindlich gewesenen Stichbalken heraus geworfen, das 8″ starke Rahmenstück zerbrochen, die russische Esse, so wie fast sämmtliche Heerde, zertrümmert, die Wände einige Zoll heraus getrieben, die besteigbare Esse von unten bis oben hinaus zerborsten, die Thüren und Utensilien zerstückelt, die Dielen des über der Niederlage befindlichen Bodens theils zersplittert, theils mit den Nägeln herausgerissen, die Ziegel abgedeckt und 200 Schritte, ja selbst 10½ Pfd. schwere Randsteine des Kessels 150 Schritte weit fortgeführt. Der hölzerne Spatel wurde noch brennend in einer Entfernung von 200 und einigen Schritten, der beim Rühren beschäftigt gewesene Arbeiter nur wenige Schritte vom Kessel entfernt, durch ein Stück des zersprungenen Kessels erschlagen, gefunden.

Ein Mauerstein war mit solcher Gewalt gegen die östliche Giebelwand des Comptoirgebäudes geworfen, dass ein Stück desselben, gleich einer Kanonenkugel, darin sitzen blieb. In dem östlichen Theile des Gebäudes, das aus Fachwerk besteht, waren die Felder 2″ aus den Riegeln getrieben, die Fenster zertrümmert und das Kreuz des einen, der östlichen Giebelwand zunächst gelegenen Fensters von aussen eingedrückt; 2 Arbeiter, die sich auf der Treppe befanden, wurden herunter gehoben und nach ihren Aussagen durch einen aus den Schleussen des

Rosswerkes kommenden blauen Dunst zum Fenster hinausgetrieben.

In dem mehr geschützten zweiten Flügel waren nur die Fensterscheiben der Giebelwände zersprungen.

Der Knall wurde in einer Entfernung von mehr als 2 Stunden gehört. Die Erschütterung war so heftig, dass sämmtliche Scheiben im Comptoirgebäude, so wie auch mehrere im Hospital und anderen entfernt liegenden Gebäuden zersprangen, dass auf dem Markte, mitten in der Stadt, Thüren und Fenster aufsprangen und Möbel und Hausgeräthschaften bewegt wurden.

Die nach der Detonation am Boden des Kessels sich befindende Masse, von der ich auch Herrn Prof. Erdmann ein Stück zur Untersuchung überreichte, ist etwa $1\frac{1}{2}''$ dick, krystallinisch und eine schichtweise Ablagerung daran zu gewahren. Die Analyse ergab:

Schwefelsaures Natron als Hauptbestandtheil,
Chlornatrium,
kohlensaure Kalkerde,
Kohle und Sand,
Spuren von essigsaurem Natron, phosphorsaurem Natron und schwefels. Kalkerde.

Da das zur Lösung angewendete Muldenwasser wenig kalkhaltig ist und nur Spuren von Gips im Bodensatze sind, so scheint die kohlens. Kalkerde ein secundäres Product zu sein.

Schliesslich erlaube ich mir die ergebene Bitte an die Herren Chemiker, mir ihre Ansichten über die Ursache dieser heftigen Explosion mitzutheilen, um dadurch dem Praktiker Mittel an die Hand zu geben, weiterem Unglück bei der Bereitung dieses Salzes vorzubeugen.

Nachschrift.

Zur Erklärung der beschriebenen merkwürdigen Explosion möchte wohl die Thatsache von Wichtigkeit sein, dass die am Boden des Kessels gefundene Masse, da, wo sie am Kessel anlag, in einer Dicke von 2—3 Linien verkohlt erscheint. Möglich, dass der Boden des Kessels bis zum Glühen erhitzt und bereits eine Reduction von Schwefelnatrium eingetreten war, während sich noch wässrige Flüssigkeit über der abgesetzten Kruste befand, durch deren Zusammentreffen mit der glühenden schwefelnatriumhaltigen Masse die Explosion entstand. Es ist bekannt, mit welcher Heftigkeit sich manche Pyrophore beim Zusammentreffen mit Wasser entzünden und explodiren.

Erdmann.

XXXIV.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(10. Fortsetzung.)

32) *Ueber das Vorkommen und die Zusammensetzung der sibirischen Vesuviane.*

Bekanntlich nimmt man an, dass der Vesuvian dieselbe Zusammensetzung besitze als der Granat. Diese Annahme beruht aber auf keiner sichern Basis, weil die genannten Mineralien Eisen in verschiedenen Oxydations-Zuständen enthalten, die bisher unbestimmt blieben.

Gegen die gebräuchliche Granatformel würde sich übrigens nichts einwenden lassen. Es giebt Granate, deren Eisengehalt bis auf 2% herabsinkt. Ein so geringer Eisengehalt kann keine wesentliche Störung der Proportionen der andern Bestandtheile veranlassen, selbst wenn sein wirklicher Oxydations-Zustand von dem vorausgesetzten verschieden sein sollte. Solche Granate sind z. B. der weisse Granat von Tellemarken und der Grossular vom Wilui. Die Mischung dieser Granate stimmt offenbar mit der Granatformel $= \dot{R}_3\,\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\,\ddot{S}i_2$ ($\dot{R}_3\,\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\,\ddot{S}i$) überein. Diese Formel giebt nämlich:

		Berechnet.	Weisser Granat von Tellemarken. Gr. Trolle-Wachtmeister.	Grossular vom Wilui.
3 $\ddot{S}i$	= 1154,62	40,55	39,60	40,55
1 $\ddot{\dot{A}}l$	= 642,33	22,56	21,20	20,10
3 $\dot{C}a$	= 1050,00	36,89	$\ddot{\dot{F}}e$ } 2,00	$\ddot{\dot{F}}e$ } 5,00
	2846,95	100,00	$\dot{F}e$	$\dot{F}e$
			$\dot{M}n$ 3,15	$\dot{M}n$ 0,48
			$\dot{C}a$ 32,30	$\dot{C}a$ 34,48
			98,25	100,61.

Dagegen geht schon aus den besseren früheren Analysen des Vesuvians deutlich hervor, dass dieses Mineral eine Mischung besitze, die nicht mit der des Granats übereinstimmt. Wenn man diese Analysen überblickt, so sieht man, dass der Kiesel- und Thonerde-Gehalt des Vesuvians niedriger sei als der des Granats. Die meisten Analysen des Vesuvians geben nur 37,0 — 38,5% Kieselerde und 17 — 18% Thonerde gegen 40,55% Kieselerde und 22,5% Thonerde im Granate von entsprechendem Eisengehalte. Freilich wird man in Bezug auf die Thonerde einwenden, dass ein Theil derselben durch Eisenoxyd vertreten würde; aber diess müsste erst bewiesen werden. Es lässt sich unmöglich rechtfertigen, dass man in den Mineralien das Eisen bald im Zustande von $\ddot{\text{F}}\text{e}$, bald im Zustande von $\dot{\text{F}}\text{e}$ annimmt, wie es gerade die Formeln erfordern, ohne diese verschiedenen Zustände zuvor ermittelt und quantitativ bestimmt zu haben.

Ich habe daher bei meinen Analysen der russischen Vesuviane auf diese verschiedenen Oxydations-Zustände des Eisens besondere Aufmerksamkeit gerichtet. Die Methode ihrer Bestimmung war dieselbe, die ich bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Epidote mitgetheilt habe.

Manche Vesuviane enthielten, eben so wie die Turmaline und Epidote, geringe Mengen Kohlensäure. Doch war dieser Bestandtheil nicht constant. Es lässt sich leicht erkennen, welche Vesuviane Kohlensäure enthalten. Wenn man nämlich einen Splitter derselben in eine zuvor klar geflossene Perle von Boraxglas bringt und darin mit Hülfe des Löthrohrs auflöst, so schäumen dabei die Vesuviane, welche Kohlensäure enthalten, während diejenigen, die frei davon sind, sich ganz ruhig auflösen.

Als Hauptresultat meiner Analysen der Vesuviane hat sich ergeben, dass dieselben eine andere Zusammensetzung haben als der Granat. Es verhält sich nämlich der Sauerstoff von $\ddot{\text{R}}$, $\dot{\text{R}}$ und $\ddot{\text{Si}}$

im Vesuvian wie 6 : 9 : 14,

im Granat dagegen wie 1 : 1 : 2.

Die Formel des Vesuvians ist demnach $3\,\dot{\text{R}}_3\,\ddot{\text{Si}} + 2\,\ddot{\text{R}}\,\ddot{\text{Si}}_2$, während die des Granats $\dot{\text{R}}_3\,\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{R}}\,\ddot{\text{Si}}_2$ oder $3\,\dot{\text{R}}_2\,\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{R}}_2\,\ddot{\text{Si}}_3$ ist. Der Vesuvian enthält also beträchtlich weniger Thonsilicat als der Granat.

Ich werde jetzt die bisher bekannt gewordenen sibirischen Vesuviane näher beschreiben.

1) Vesuvian vom Fluss Wilui in Ost-Sibirien.

Dieser ausgezeichnete Vesuvian ist unter dem Namen von Wiluit allgemein bekannt. Er findet sich meist in losen Krystallen im Flussbette des Wilui, einem Nebenflusse der Lena, kommt aber auch eingewachsen vor in einem Gesteine, welches in der Nähe der Ufer des Wilui zu Tage steht. Dieses Gestein besteht aus einer Grundmasse von verschiedener Beschaffenheit, in der grosse Krystalle von Vesuvian, Grossular und eines Minerals, welches Aehnlichkeit mit verwittertem Leucit hat, eingewachsen sind. Die Grundmasse dieses Gesteins ist gewöhnlich tuffähnlich, erdig, weich und zerreiblich und von grauer Farbe. Stellenweise nimmt diese Grundmasse aber auch eine ganz andere Beschaffenheit an. Sie wird dann fest, ziemlich hart, schwach glänzend, grünlich-grau und ähnelt in diesem Zustande manchen Abänderungen des Halbopals. Der in dieser Grundmasse eingewachsene Grossular ist allgemein bekannt. Dagegen verdient das verwitterte leucitähnliche Mineral in sofern Aufmerksamkeit, als seine Form bisher beim Leucit noch nicht beobachtet worden ist. Dieselbe besteht nämlich aus dem Halbflächner des Leucitoëders, dem Triakistetraëder $\frac{2}{3}$ *r*. Das ganze Gestein ist offenbar vulcanischer Entstehung.

Die in diesem Gesteine eingewachsenen Vesuvian-Krystalle sind rundum auskrystallisirt. Sie erreichen mitunter eine beträchtliche Grösse (bis 2 Zoll lang und $1\frac{1}{2}$ Zoll dick). Manche dieser Krystalle umschliessen Grossulare. Ihre Farbe ist bräunlich-grün. In dünnen Splittern durchsichtig mit grünlich-gelber Farbe. Bruch kleinmuschlig in's Körnige. Spec. Gew. 3,375.

Die Form der Wiluite ist sehr einfach. Sie besteht aus den vorwaltenden Flächen des Prisma's *d* und der geraden Endfläche *P*. Untergeordnet und als Abstumpfung der Kanten der genannten Flächen treten die Flächen des Prisma's *M* und des Hauptoctaëders *o* auf. Die Vesuviane vom Wilui schmelzen in der Zange leicht und ohne Schäumen. Eben so lösen sich Splitter dieses Minerals im Boraxglase ganz ruhig und ohne die geringste Gasentwickelung auf. Auch beim Glühen ihres Pulvers in der Esse erleidet dasselbe nicht den geringsten Gewichtsverlust. Alle diese

Erscheinungen beweisen, dass diese Vesuviane keine Spur von Kohlensäure enthalten, die sich doch sonst in den meisten Vesuvianen vorfindet.

Das stark geglühte Mineral löst sich in Salzsäure grösstentheils auf; nur die gröberen Theile des Pulvers bleiben dabei ungelöst. Diese erleiden aber durch die Salzsäure eine theilweise Zersetzung, weshalb man bei Analysen der Vesuviane den durch Salzsäure gelösten Theil nicht für gleich zusammengesetzt mit dem ungelöst gebliebenen Theile halten darf.

Als Resultat der Analyse der Vesuviane vom Wilui erhielt ich:

		Sauerstoff.		Proportion.	Angenommen.
Kieselsäure	38,23	19,82		14,36	14
Thonerde	14,32	6,68	8,28	6,0	6
Eisenoxyd	5,34	1,60			
Eisenoxydul	1,03	0,22			
Manganoxydul	0,50	0,11	12,57	9,11	9
Kalk	34,20	9,78			
Magnesia	6,37	2,46			
	99,99.				

Die Formel dieses Vesuvians ist also: $3\left\{\begin{matrix}\dot{Ca}_3\\ \dot{Mg}_3\\ \dot{Fe}_3\end{matrix}\right\}\ddot{Si}+2\left\{\begin{matrix}\ddot{Al}\\ \ddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}_2$.

2) Vesuvian von Achmatowsk im District von Slatoust.

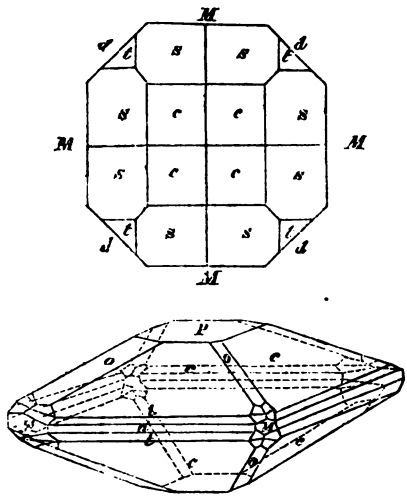
Der Vesuvian von Achmatowsk findet sich daselbst unter den in meiner Abhandlung über die Epidote beschriebenen geognostischen Verhältnissen. Er zeigt sich gewöhnlich auf den Berührungs-Puncten des Chloritschiefers und Kalkspathes, und zwar gewöhnlich aufgewachsen auf Chloritschiefer und eingewachsen in Kalkspath.

Dieser Vesuvian hat eine pistaziengrüne Farbe, Glasglanz und ist theils durchsichtig, theils blos durchscheinend. Spec. Gew. 3,40.

Die Form der Vesuviane von Achmatowsk ist verschieden. Gewöhnlich bilden die Krystalle, eben so wie der Vesuvian vom Wilui, Combinationen der Prismen *d* und *M* mit der geraden Endfläche *P* und dem Hauptoctaëder *c*, mit vorwaltenden Flächen der Prismen.

Ausser dieser Form kommen aber auch noch, wiewohl ziemlich selten, Krystalle vor mit fast vollkommen verdrängtem Prisma und vorwaltenden Flächen des Hauptoctaëders *c*.

Figur 1.



ese Krystalle erhalten, besonders bei unsymmetrischer Aus-
ihrer Flächen, Aehnlichkeit mit manchen Varietäten von
weshalb sie bisher auch gewöhnlich für Sphen gehalten
. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich diese Krystalle
ıchen Sammlungen unter der Bezeichnung von grünem
von Achmatowsk vorfinden dürften.

ie schon erwähnt, werden diese Krystalle durch die vor-
en Flächen des Hauptoctaëders *c* und der geraden End-
P gebildet. Untergeordnet, und nur als Abstumpfungen
ıschärfungen der Kanten, finden sich noch die Flächen
tzeren Octaëders *t*, des stumpferen Octaëders *o*, die beiden
ler *a* und *s* und die Prismen *d* und *M*.

$$d = (a : a : \infty c)$$
$$M = (a : \infty a : \infty c)$$
$$P = (\infty a : \infty : a : c)$$
$$c = (a : a : c)$$
$$t = (a : a : 3c)$$
$$o = (a : \infty a : c)$$
$$a = (a : \tfrac{1}{3} a : \tfrac{1}{2} a).$$

habe von diesen beiden Varietäten des Vesuvians von
ıwsk diejenige mit vorwaltenden Flächen der Prismen

untersucht. Dieser Vesuvian löste sich im Boraxglase unter Schäumen auf. Beim Glühen in der Esse verlor er 0,70% an Gewicht. Er enthielt also etwas Kohlensäure. Sonst verhielt er sich ganz wie der Vesuvian vom Wilui.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.		Proportion.	Angenommen.
Kieselsäure	37,62	19,51	20,01	14,48	14
Kohlensäure	0,70	0,50			
Thonerde	13,25	6,16	8,29	6	6
Eisenoxyd	7,12	2,13			
Eisenoxydul	0,60	0,13	12,12	8,77	9
Manganoxydul	0,50	0,11			
Kalk	36,43	10,41			
Magnesia	3,79	1,47			
	100,01.				

Die Formel dieses Vesuvians ist also ebenfalls:

$$3\left\{\begin{matrix}\dot{Ca}_3\\ \dot{Mg}_3\\ \dot{Fe}_3\end{matrix}\right\}\ddot{Si} + 2\left\{\begin{matrix}\ddot{Al}\\ \ddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}_2.$$

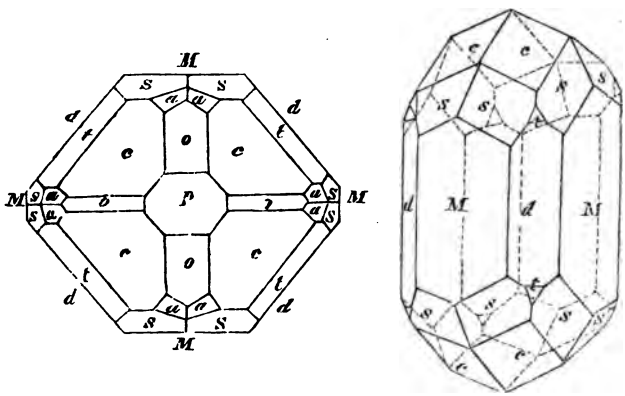
3) Vesuvian von Poläkowsk, District von Slatoust.

Dieser Vesuvian findet sich 10 Werst von Poläkowsk im Serpentin, welchen er gangartig durchsetzt.

Er bildet theils derbe, theils stenglig abgesonderte Massen. Auf den Klüften finden sich nicht selten auch Krystalle. Diese sind von mittlerer Grösse, sollen aber auch mitunter fingerlang vorkommen. Sie sind stets viel länger als dick, ungefähr im Verhältnisse von 3 : 1 und mehr. Farbe lichtgrün und zwar spargelgrün. Die derben Varietäten sind durchscheinend, die Krystalle dagegen mitunter vollkommen durchsichtig, stark und spiegelflächig glänzend. Glasglanz. Spec. Gew. 3,42.

Die Vesuvian-Krystalle von Poläkowsk sind besonders durch die grosse Ausbildung der Flächen des Dioctaëders *s* und die Abwesenheit der geraden Endfläche *P* ausgezeichnet. Sehr untergeordnet finden sich die Flächen des spitzeren Octaëders *t*. Ausserdem kommen vor die Flächen des Hauptoctaëders *c* und sehr überwiegend die Flächen der Prismen *M* und *d*.

Figur 2.



Als Resultat der Analyse dieses Vesuvians erhielt ich:

		Sauerstoff.		Proportion.	Angenommen.
Kieselsäure	38,185	19,84		14,32	14
Thonerde	14,345	6,70	8,27	6,0	6
Eisenoxyd	5,261	1,57			
Eisenoxydul	0,610	0,13			
Manganoxydul	2,100	0,47	12,18	8,84	9
Kalk	32,686	9,18			
Magnesia	6,200	2,40			
	99,387.				

Die Formel des Vesuvians von Poläkowsk ist also ebenfalls:

$$3\,\dot{R}_3\,\ddot{S}i + 2\left\{\begin{matrix}\ddot{A}l\\ \ddot{F}e\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2.$$

4) Vesuvian von der Schischimskaja Gora, District von Slatoust.

G. Rose fand in den Mineralien-Sammlungen zu Slatous ein Gestein, welches aus einem Gemenge von derbem weissem Granate und krystallisirtem grünem Vesuviane bestand. Er konnte jedoch nicht erfahren, wo dieses Gestein vorkomme. Dasselbe Gestein fand er in der Eversmann'schen Sammlung mit der Bezeichnung von Vesuvian von der Beresowa Gora bei Satka.

Ich fand dasselbe Gestein in dem Mineral-Magazine zu Kussa unter Gesteinen, die aus dem Mineralbruche an der Schischimskaja Gora stammten, wiewohl auch mir zu Kussa Niemand mit Sicherheit sagen konnte, wo diess Mineral eigentlich vorkomme.

Kürzlich erfuhr ich jedoch durch Hrn. Barbot, dass sich dieser Vesuvian in früheren Zeiten in dem Mineralbruche an der Schischimskaja Gora vorgefunden habe, gegenwärtig aber nicht mehr einbreche.

Der Vesuvian von der Schischimskaja Gora ist durch G. Rose's Beschreibung schon hinlänglich bekannt. Das Gestein bildet ein gleichförmiges Gemenge aus weissem oder gelblichem derbem Granat, mit rundum auskrystallisirten kleinern Krystallen von grünem Vesuvian. Die Krystalle erreichen selten die Grösse von Erbsen. Ihre Form ist dieselbe wie die des Vesuvians vom Wilui.

Es ist diess derselbe Vesuvian aus dem District von Slatoust, den bereits Magnus und Varrentrapp untersucht haben. Er bestand aus:

	Magnus.	Varrentrapp. a.	Varrentrapp. b.	Sauerstoff.		Proportion.	Angen.
Kieselsäure	37,178	37,55	37,84	19,66		14,04	14
Thonerde	18,107	17,88	17,99	8,40		6,00	6
Eisenoxydul	4,671	6,34	6,45	1,41			
Manganoxydul	1,495	—	—	—	12,55	8,94	9
Kalkerde	35,791	35,56	35,18	10,06			
Talkerde	0,773	2,62	2,81	1,08			
	98,015	99,95	100,27.				

Also auch nach den Analysen von Magnus und Varrentrapp ist im Vesuvian die Proportion des Sauerstoffs von $\ddot{R}$, $\dot{R}$ und $\ddot{S}i = 6 : 9 : 14$ und nicht $1 : 1 : 2$, wie bisher angenommen wurde. Die Formel des Vesuvians von der Schischimskaja Gora ist also ebenfalls $3\,\dot{R}_3\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i_2$.

Ausser der eben beschriebenen, nicht mehr vorkommenden Varietät findet sich in dem Granat-Gestein des Mineralbruches der Schischimskaja Gora noch gegenwärtig, wiewohl sehr selten, krystallisirter Vesuvian. Dieser bildet aber kein gleichförmiges Gemenge mit Granat. Er zeigt sich gewöhnlich in Drusen, aufgewachsen auf derbem, gelblichem Granate. Seine Farbe ist ebenfalls gelblich und zwar erbsengelb.

Diess wären die bis jetzt bekannt gewordenen sibirischen Fundörter von krystallisirtem Vesuviane. Erwähnen muss ich jedoch noch, dass Iwanoff einen krystallisirten Vesuvian aus dem Districte von Slatoust, aber von nicht näher angegebenem

Fundorte (Iwanoff sagt blos, dass dieser Vesuvian an einer anderen Stelle vorkomme, als der von Varrentrapp untersuchte; er ist also nicht aus dem Bruche an der Schischimskaja Gora, könnte dagegen entweder aus Achmatowsk oder aus der Gegend von Poläkowsk stammen), untersucht hat, der sich durch seinen grossen Eisengehalt auszeichnet.

Dieser Vesuvian bestand aus:

Kieselsäure	37,079
Thonerde	14,159
Eisenoxydul	16,017
Kalkerde	30,884
Talkerde	1,858
	99,997.

Wenn man annimmt, wie diess wohl keinem Zweifel unterworfen sein dürfte, dass das Eisen in diesem Vesuviane nicht blos im Zustande von Oxydul vorhanden sei, sondern dass von den gefundenen 16 Theilen 5 Theile aus Oxyd und 11 Theile aus Oxydul bestanden, so stimmt die Mischung auch dieses Vesuvians genau mit der allgemeinen Vesuvian-Formel überein.

Ausser krystallisirtem Vesuvian findet sich am Ural auch noch derber Vesuvian, und zwar an zwei Stellen, nämlich in der Gegend von Mramorsk, District von Katharinenburg, und an der Barsowka, District von Kyschtym.

Der derbe Vesuvian von Mramorsk ist dasselbe Mineral, welches bisher mitunter als derber Prehnit von Katharinenburg bezeichnet wurde. Er findet sich anstehend, unter nicht näher bekannten geognostischen Verhältnissen, einige Werst von der Steinschleiferei Mramorsk. Die äussere Beschaffenheit und das chemische Verhalten dieses Minerals hat die grösste Aehnlichkeit mit dem nachstehend beschriebenen derben Vesuviane von Kyschtym.

Den derben Vesuvian von der Barsowka bei Kyschtym erhielt ich unter der Bezeichnung: Chrysopras von Kyschtym. Obgleich das Mineral in seiner äusseren Beschaffenheit Aehnlichkeit mit manchen Varietäten von Chrysopras hatte, so erkannte ich doch an seiner leichten Schmelzbarkeit, dass es kein Chrysopras sein konnte. Bei der Analyse ergab es sich, dass seine Mischung mit der des Vesuvians übereinstimmte.

Der derbe Vesuvian von Kyschtym findet sich, wiewohl sehr selten, in einzelnen Geschieben unter den Gesteintrümmern der Goldseifen in der Nähe des Flüsschens Barsowka, zusammen mit Barsowit, Korund, Spinell u. s. w.

Er hat eine licht apfelgrüne, auch pistaziengrüne Farbe; splittrigen, matten und unebenen Bruch; Härte des Quarzes; ist stark durchscheinend; spec. Gew. 3,30 — 3,37.

Vor dem Löthrohr schmelzen dünne Splitter sehr leicht unter Schäumen. Eben so löst sich das Mineral beim Zusammenschmelzen mit Boraxglas unter Schäumen auf. Beim Glühen in der Esse verliert dieser Vesuvian $1\frac{1}{2}$ % Kohlensäure.

Seine Zusammensetzung war:

Kieselsäure	39,20
Kohlensäure	1,50
Thonerde	16,56
Eisenoxyd	1,20
Eisenoxydul	0,30
Kalk	34,73
Magnesia	4,00
Kali, Natron	2,00.
	99,49.

Der Kieselsäure-Gehalt dieses derben Vesuvians ist etwas grösser als der des krystallisirten Vesuvians. Diess rührt offenbar von Beimengung eines anderen Minerals her, die sich auch durch den Alkali-Gehalt zu erkennen giebt und bei derben Mineralien so häufig stattfindet. Grosse Aehnlichkeit hat die Mischung des derben Vesuvians von Kyschtym mit der Zusammensetzung des sogenannten derben Gehlenits vom Manzoniberge im Fassathale.

Die sibirischen Vesuviane hatten also folgende Zusammensetzung:

	Für 100 Theile berechnet.	Vom Wilui.	Von Achmatowsk.	Von Poläkowsk.	Von der Schischimskaja Gora. Magnus.	Varrentrapp. a.	Varrentrapp. b.
7 $\ddot{S}i$ = 2694,09	37,80	38,23	$\ddot{S}i$ 37,62 $\dot{C}$ 0,70	$\ddot{S}i$ 38,185	$\ddot{S}i$ 37,178	37,55	37,84
2 $\ddot{A}l$ = 1284,66	18,02	$\ddot{A}l$ 14,32 $\ddot{F}e$ 5,34	$\ddot{A}l$ 13,25 $\ddot{F}e$ 7,12	$\ddot{A}l$ 14,345 $\ddot{F}e$ 5,261	$\ddot{A}l$ 18,107	17,88	17,99
9 $\dot{C}a$ = 3150,00	44,18	$\dot{F}e$ 1,03 $\dot{M}n$ 0,50 $\dot{C}a$ 34,20 $\dot{M}g$ 6,37	$\dot{F}e$ 0,60 $\dot{M}n$ 0,50 $\dot{C}a$ 36,43 $\dot{M}g$ 3,79	$\dot{F}e$ 0,610 $\dot{M}n$ 2,100 $\dot{C}a$ 32,686 $\dot{M}g$ 6,200	$\dot{F}e$ 4,671 $\dot{M}n$ 1,495 $\dot{C}a$ 35,791 $\dot{M}g$ 0,773	6,34 — 35,56 2,62	6,45 — 35,18 2,81
7128,75	100,00	99,99	100,01	99,387	98,015	99,95	100,27.

XXXV.

Nachtrag zu Epidot und Orthit.

Von

R. Hermann.

Eben erhielt ich von Herrn Stabscapitain v. Kokscharoff eine Abhandlung über das Krystallsystem des Uralorthits, die zu meiner Abhandlung über die Epidote in naher Beziehung steht und sie namentlich in sofern ergänzt, als Herrn v. Kokscharoff eine grössere Anzahl und bessere Exemplare von Uralorthit-Krystallen zur Messung zu Gebote standen als mir.

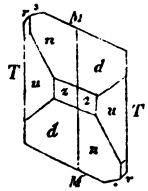
Herr v. Kokscharoff hat ebenfalls die Ueberzeugung gewonnen, dass die Formen von Epidot und Orthit übereinstimmen.

Zur Vergleichung dienten, ausser den bekannteren Winkelmessungen des Epidots, die Messungen von Uralorthit von Kokscharoff, von Cerin von G Rose, von grönländischem Orthit (Allanit) von Haidinger und von Orthit von Hitteröen von Scheerer. Es verhielten sich aber die Winkel dieser Mineralien wie folgt zu einander:

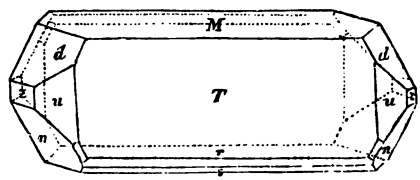
Benennung der Flächen.	Epidot.	Uralorthit. Kokscharoff.	Gemeiner Orthit von Grönland (Allanit). Haidinger.	Gemeiner Orthit von Hitteröen. Scheerer.	Cerin. G. Rose.
M : *T*	114° 25′	114° 55′	116°	113°—116°	116°
M : *n*	104° 48′	105° 1′	—	—	—
M : *d*	126° 57′	127° 40′	—	—	—
M : *r*	116° 12′	116° 20′	115°	116°	116°
M : *s*	145° 12′	145° 29′	—	—	—
M : *z*	76° 18′	75° 52′	—	—	—
M : *l*	88° 44′	—	—	—	—
T : *r*	129° 12′	128° 45′	129°	130° 48′	90° 128°
T : *s*	100° 23′	99° 35′	—	—	—
T : *n*	111° 32′	111° 27′	109°	—	—
T : *d*	129° 44′	130° 17′	135½°	—	—
T : *u*	144° 25′	144° 33′	—	—	—
T : *z*	124° 57′	125° 25′	—	—	—
T : *l*	154° 7′	—	—	155° 24′	154°
r : *s*	151° 1′	150° 50′	—	—	—
r : *l*	155° 15′	—	—	—	—
d : *u*	155° 48′	155° 43′	—	155° 24′	154°
n : *r*	125° 21′	125° 45′	—	—	—
n : *d*	118° 44′	118° 16′	—	—	—
z : *n*	151° 29′	150° 51′	151°	—	—
z : *d*	156° 45′	156° 28′	156½°	—	—
z : *u*	160° 32′	160° 31′	—	—	—

Die von Herrn v. Kokscharoff gemessenen Krystalle von Uralorthit sind hier abgebildet.

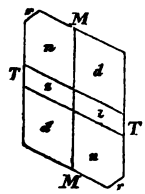
Figur 1.



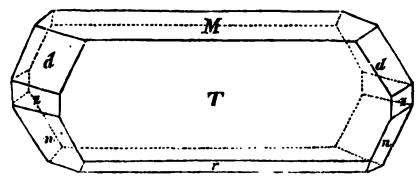
Figur 2.



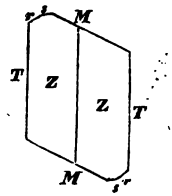
Figur 3.



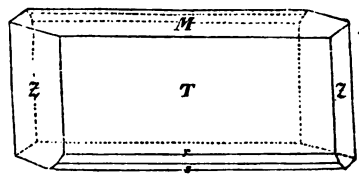
Figur 4.



Figur 5.

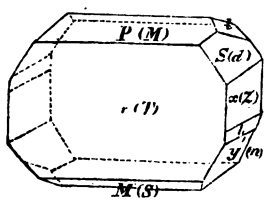


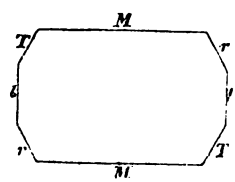
Figur 6.



Figur 7.

Figur 8.





Figur 9.

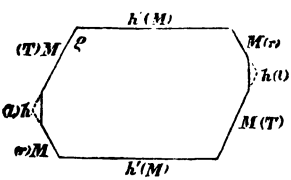


Fig. 2, 4, 6 stellen die Krystalle in horinzontaler, Fig. 1, 3 und 5 in verticaler Projection dar. Die Fläche *M* wurde als Basis, *n* und *d* als positive und negative Hemipyramiden, *T* als Querfläche und *Z* als Hauptprisma genommen.

Fig. 7 ist der von Haidinger beschriebene Krystall von grönländischem gemeinem Orthite (Allanit). Fig. 8 ist der Durchschnitt eines von G. Rose gemessenen Krystalls von Cerin und Fig. 9 der Durchschnitt eines von Scheerer beschriebenen Krystalls von gemeinem Orthite von Hitterön. Die eingeklammerten Buchstaben entsprechen der Hauy'schen Bezeichnung der Epidot-Flächen.

Kürzlich hat Nordenskjöld die interessante Beobachtung gemacht, dass der Pistazit von Sillböhle bei Helsingfors in Finnland gewöhnlich aus Krystallen besteht, deren Kern von Orthit, deren Rinde aber von Pistazit gebildet wird. Hier haben wir also bereits die angekündigte Heteromerie von Pistazit und Orthit *in praxi*. Man wird wahrscheinlich auch noch Allanite in der Form von Granat, oder cerhaltige Granate finden.

Die Form der Epidote besitzen ferner noch die von Herrn v. Kokscharoff unter dem Namen von Bagrationit beschriebenen schwarzen Krystalle von Achmatowsk. Doch ist es bis jetzt noch unentschieden, ob dieses Mineral zu den cerhaltigen oder cerfreien Epidoten gehört. Mir ist dieses Mineral zwar noch nicht zu Gesicht gekommen, doch vermuthe ich der Beschreibung nach, dass es identisch sein dürfte mit dem von mir unter dem Namen des schwarzen Epidots oder Bucklandits von Achmatowsk beschriebenen Minerale. Herr v. Kokscharoff hat übrigens Exemplare seines Bagrationits an H. Rose zur Untersuchung geschickt, weshalb sich erwarten lässt, dass dieser Gegenstand bald aufgeklärt sein wird.

XXXVI.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung der zur Tantal-Gruppe gehörenden Mineralien.

Von

R. Hermann.

Ich werde mich hier mit der Zusammensetzung von Columbit, Tantalit, Ytterotantalit, Ytteroïlmenit und Samarskit beschäftigen.

Hauptbestandtheile dieser Mineralien sind entweder Tantalsäure oder einige andere dieser Säure nahe verwandte Stoffe, nämlich: Niobsäure, Pelopsäure und Ilmensäure.

Bis jetzt sind noch keine sicheren Methoden bekannt, um die genannten tantalähnlichen Säuren von einander zu scheiden. Um sie also im reinen Zustande kennen zu lernen, muss man sie in solchen Verbindungen aufsuchen, in denen sie schon von Natur im reinen und unvermengten Zustande vorkommen. In solchem Zustande findet sich die Tantalsäure im finnischen Tantalite und im schwedischen Ytterotantalite, die Ilmensäure im Ytteroïlmenite und die Säure, die ich Niobsäure nenne, im Aeschynite. Pelopsäure bildet den Hauptbestandtheil der schwereren Columbite von Bodenmais in Baiern und kann nach H. Rose von der begleitenden Niobsäure durch wiederholte Sublimation der Chloride geschieden werden.

Im amerikanischen und ilmenischen Columbite und im ilmenischen Pyrochlore habe ich Gemenge von tantalähnlichen Säuren gefunden, in denen die Ilmensäure überwiegt.

Um die stöchiometrische Constitution der oben erwähnten Mineralien kennen zu lernen, wurde die Sättigungs-Capacität der in ihnen enthaltenen tantalähnlichen Säuren, sie mochten nun rein oder gemengt darin vorkommen, dadurch bestimmt, dass man mit denselben Chloride oder krystallisirte Natronsalze darstellte.

1) Columbit von Middletown in Connecticut in Nordamerika.

Die Probe von Columbit, die zu nachstehenden Versuchen diente, stammte aus der Sammlung des Hrn. Professor Shepard in Newhaven. Sie bildete eine ¼ Pfd. schwere Masse, die in Granit eingewachsen war. Von Krystallflächen waren nur Spuren von *M* und *f* zu bemerken. Die Spaltbarkeit war ausgezeichnet deutlich nach *M* und *T*. Farbe schwarz, auf den Spaltungsflächen indigblau angelaufen. Pulver dunkelbraun. Spec. Gew. 5,80.

Nach wiederboltem Schmelzen des Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen blieb schwefelsaure Säure, die sich theilweise in concentrirter warmer Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure löste. Der gelöste Theil unterschied sich übrigens nicht wesentlich von dem ungelösten. Das Löthrohr-Verhalten dieser Säure war folgendes: Beim geringsten Eisengehalte, der übrigens nur sehr schwer und zwar nur durch wiederholtes Auskochen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Lösen in Natronhydrat und Krystallisiren des Natronsalzes wegzuschaffen war, entstand mit Phosphorsalz eine braune Perle. Ganz eisenfreie Säure gab mit Phosphorsalz in der innern Flamme ein rein blaues Glas. Diese rein blaue Färbung des keine überschüssige und ungelöste Säure enthaltenden Phosphorsalzglases rührte übrigens von Wolframsäure her. Diese liess sich der Säure nicht vollständig durch Schwefelammonium entziehen. Am besten glückte es, sie abzuscheiden, wenn man die Säure mit Natronhydrat zusammenschmolz, das Natronsalz in Wasser löste und diese Lösung unter fortwährendem Umrühren in überschüssige Salzsäure goss. Dabei entstand eine opalisirende Lösung, die sich zwar nicht filtriren liess, aus der sich aber beim ruhigen Stehen Flocken absetzten, die den grössten Theil der in der Säure enthaltenen Wolframsäure enthielten. Diese Flocken färbten das Phosphorsalz intensiv blau und man konnte denselben sogar durch Ammoniak reine Wolframsäure entziehen. Wenn man jetzt jene, durch Absetzen von dem grössten Theil der Wolframsäure befreite opalisirende Lösung in überschüssiges Ammoniak goss, so blieb dabei der Rest der Wolframsäure im Ammoniak gelöst und man bekam einen aufgequollenen Niederschlag der Hydrate der tantalähnlichen Säuren, die das Phosphor-

salz jetzt nicht mehr blau, sondern, bei grösserer Sättigung der Perle in der innern Flamme, braun färbten. Wenn man jedoch zu der Probe auf einmal mehr Säure setzte, als sie lösen konnte, und sie damit in der innern Flamme schmolz, so nahm der ungelöste Theil der Säure in Folge von Reduction eine schmuzig blaue Färbung an, also aus demselben Grunde, aus dem Ilmensäurehydrat und Niobsäurehydrat bei der Berührung mit Zink und Säure eine mehr oder weniger rein blaue Färbung annehmen.

Das Natronsalz konnte nur schwierig zum Krystallisiren gebracht werden. Erst nach längerer Zeit setzte sich aus der concentrirten Lösung eine geringe Menge regelmässiger Krystalle ab. Dagegen konnte man das Natronsalz leicht als ein krystallinisches Pulver erhalten, wenn man zu einer concentrirten Lösung Natronhydrat setzte, was daher kommt, dass die Natronsalze der tantalähnlichen Säure in reinem Wasser viel löslicher sind als in Natronlösung.

Das niedergeschlagene pulverförmige Salz bestand im wasserfreien Zustande aus:

Tantalähnlichen Säuren	75,41
Natron	24,59
	100,00.

Die Säuren dieses Salzes hatten also ein spec. Gew. von 1198,7.

Das krystallisirte Salz bestand im wasserfreien Zustande aus:

Tantalähnlichen Säuren	74,62
Natron	25,38
	100,00.

Die Säuren des krystallisirten Salzes hatten also ein spec. Gew. von 1149,2.

Das mittlere Atomgew. der im amerikanischen Columbite enthaltenen tantalähnlichen Säuren betrug also nach diesen beiden Versuchen 1173,8.

Die Lösung des Natronsalzes gab mit Galläpfeltinctur und Salzsäure einen orangenen, mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure einen braunen Niederschlag.

Die salzsaure Lösung des Hydrats der Säure gab mit Zink zuerst eine schnell vorübergehende blaue Färbung; dann wurde die Flüssigkeit braun, worauf sie sich endlich unter Abscheidung von braunen Flocken entfärbte.

Das spec. Gew. der geglühten Säure betrug 4,60. Nach Rose beträgt das spec. Gew. der Säure aus demselben Minerale 5,45. Dieser Unterschied kommt offenbar daher, dass Rose die Säure höheren Hitzgraden ausgesetzt hatte, als ich. Ich vermuthe, dass Rose die Säure vor der Wägung dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt hat.

Ich habe sowohl diese, als alle anderen Proben von tantalähnlichen Säuren vor der Bestimmung des spec. Gew. blos der Hitze eines gewöhnlichen Muffelofens ausgesetzt und hielt diess für zweckmässiger, weil wohl nur wenige Chemiker Gelegenheit haben werden, die Hitze von Porcellanöfen anwenden zu können.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.		Gefunden.	Angenommen.
Tantalähnliche Säuren mit 17,03% Sauerstoff	78,22	13,32	13,40	2,93	3
Zinnsäure	0,40	0,08			
Eisenoxydul	14,06	3,12	4,57	1	1
Manganoxydul	5,63	1,26			
Magnesia	0,49	0,19			
Wolframsäure	0,26				
	99,06.				

Obige Analyse stimmt nahe überein mit der Analyse von zwei Proben amerikanischen Columbits, die H. Rose publicirt hat.

No. 1 ist Columbit von Middletown mit einem spec. Gew. von 5,469—5,495 und mit dunkelrothbraunem Pulver.

No. 2 ist amerikanischer Columbit von dunkelrothbraunem Pulver und einem spec. Gew. von 5,705.

	No. 1.	No. 2.
Tantalähnliche Säuren mit Wolframsäure	78,830	79,62
Eisenoxydul	16,656	16,37
Manganoxydul	4,705	4,44
unreines Kupferoxyd	0,071	0,06
Nickeloxyd	0,220	—
Kalkerde	0,452	—
Zinnoxyd	0,292	0,47
	101,226	100,96.

Es ist augenscheinlich, dass die von Rose untersuchten amerikanicshen Columbite dieselbe stöchiometrische Constitution besitzen, als der von mir untersuchte. Nur in Betreff der Qualität der im amerikanischen Columbite vorkommenden tantalähnlichen Säuren kann ich mich nicht Rose's Ansichten anschliessen. Rose sagt nämlich, dass diese Säuren, eben so wie in dem

Columbite von Baiern, aus Niobsäure und Pelopsäure beständen, nur mit dem Unterschiede, dass der amerikanische Columbit vorzugsweise aus Niobsäure, der baierische dagegen vorzugsweise aus Pelopsäure bestände, woher sich der so auffallende Unterschied im spec. Gew. dieser Mineralien und der daraus abgeschiedenen Säuren erkläre.

Das Atomgewicht der vorzugsweise aus Pelopsäure bestehenden Säuren des baierischen Columbits fand ich zu 1373,8.

Das Atomgewicht der Niobsäure soll nach Rose höher sein als das der Tantalsäure, also höher als 1531,15.

Das Atomgewicht der Substanz, die ich Niobsäure nenne und die man in sehr reinem Zustande aus Aeschynit abscheiden kann, betrug 1451,53.

Das Atomgewicht der Säuren des amerikanischen Columbits beträgt dagegen nur 1173,8.

Es ist klar, dass ein Gemenge von Substanzen mit Atomgew. von 1451,53 und 1373,8 niemals ein Atomgew. von 1173,8 erhalten kann. Im amerikanischen Columbit muss also noch eine dritte Substanz enthalten sein, deren Atomgew. viel niedriger als die Zahl 1173,8 ist, und diese Substanz ist Ilmensäure, deren Atomgew. 989,59 beträgt.

Aus dem Verhalten, den Eigenschaften und den Reactionen der aus dem amerikanischen Columbite abgeschiedenen gemengten tantalähnlichen Säuren schliesse ich, dass dieses Gemenge aus folgenden Substanzen bestehe:

1) Pelopsäure, wegen des grösseren spec. Gew. der Säuren von 4,6, in Vergleich mit dem spec. Gew. der Niobsäure von 3,95 und der Ilmensäure von 4,1—4,2, und wegen der stark braunen Färbung, welche die Lösung dieser Säure im Phosphorsalze bei der Behandlung im Reductionsfeuer annimmt.

2) Niobsäure, wegen der blauen Färbung, welche die salzsaure Lösung der Säure bei der Einwirkung von Zink anfänglich annimmt, und wegen der grösseren Löslichkeit des Hydrats der Säure in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, als die Ilmensäure und Pelopsäure besitzen.

3) Ilmensäure, wegen des niedrigen Atomgew. der Säure von 1173,8 und wegen ihres sonstigen allgemeinen Verhaltens gegen Lösungsmittel und Reagentien, das die grösste Aehnlichkeit hat mit dem Verhalten der Ilmensäure.

Ich habe übrigens vergebens versucht, aus der Säure des amerikanischen Columbits durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron und Lösen der Salzmasse in kaltem Wasser oder durch Behandeln des Hydrats mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, reine Niobsäure auszuziehen. Hierbei wird ziemlich viel Säure gelöst, aber sowohl der gelöste als der ungelöste Theil erwiesen sich als Gemenge.

Die Formel des amerikanischen Columbits von Middletown wäre also: $\ddot{R}_2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{I}l_3 \\ \ddot{N}b_3 \\ \ddot{P}p_3. \end{matrix} \right.$

2) Columbit von Bodenmais in Baiern.

Der zu nachstehenden Versuchen verwandte Columbit bestand aus einer derben Masse, die in Quarz eingewachsen war. Farbe schwarz. Bruch uneben. Spaltung undeutlich. Pulver schwarz. Spec. Gew. 6,29.

Ich habe die Sättigungs-Capacität der in dieser Probe enthaltenen gemengten Säuren ebenfalls auf die Weise bestimmt, dass ich damit das krystallisirte Natronsalz darstellte.

Dieses bestand im wasserfreien Zustande aus:

Tantalähnlichen Säuren	77,85
Natron	22,15
	100,00.

Hiernach beträgt das Atomgew. der gemengten Säuren 1373,8.

Das spec. Gewicht der im Muffelofen geglühten Säuren betrug 5,05.

Nach Rose schwankte das spec. Gew. der Säuren des baierischen Columbits, je nachdem sie aus mehr oder weniger schweren Proben abgeschieden worden waren, zwischen 5,605 und 6,542. Das spec. Gewicht dieser Columbite schwankte aber zwischen 5,7 und 6,39.

Ausserdem hatte die von mir aus dem baierischen Columbite abgeschiedene Säure folgende Eigenschaften: Sie wurde während des Glühens gelb. Sie gab ein weisses, schwammiges Chlorid. Die schwefelsaure Säure und das Hydrat lösten sich nicht in concentrirter warmer Salzsäure und Schwefelsäure. Ueberschüssige Salzsäure gab mit einer Auflösung des Natronsalzes eine opalisirende Lösung, die aber nicht filtrirt werden konnte. Bei

der Einwirkung von Zink auf diese opalisirende Lösung schieden sich graue Flocken ab, wobei die Lösung *ungefärbt* blieb. Galläpfeltinctur und Salzsäure gaben mit der Lösung des Natronsalzes einen orangenen und Kaliumeisencyanür unter denselben Umständen einen braunen Niederschlag. Mit Phosphorsalz gab die Säure in der innern Flamme ein braunes Glas. Man sieht, dass diese Reactionen ganz mit denen übereinstimmen, welche Rose von der Pelopsäure angegeben hat. Es scheint daher, dass die von mir untersuchte Probe sogar aus reiner Pelopsäure bestand und zufällig keine Niobsäure enthielt, weil die salzsaure Lösung bei der Einwirkung von Zink ungefärbt blieb. Nach Rose bestehen die Säuren dieses Columbits aus Pelopsäure und Niobsäure mit überwiegender Pelopsäure.

Ich habe den baierischen Columbit nicht analysirt, weil wir schon mehrere Analysen dieses Minerals von Rose besitzen, die so nahe zusammenstimmen wie möglich.

Nach Rose bestand eine Probe, die in Bezug auf spec. Gew. und Farbe des Pulvers mit der von mir beschriebenen Probe übereinstimmte, indem sie ebenfalls ein schwarzes Pulver gab und ein spec. Gew. von 6,39 hatte, aus folgenden Bestandtheilen:

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
Tantalähnliche Säuren	81,07	11,80	11,88	2,93	3
Zinnoxyd	0,45	0,08			
Eisenoxydul	14,30	3,17	4,05	1	1
Manganoxydul	3,85	0,86			
Kupferoxyd	0,13	0,02			
Kalkerde	Spur				
	99,80.				

Die Formel des baierischen Columbits wäre also: $\dot{R}_2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{P}p_3 \\ \ddot{N}b_3 \end{matrix} \right.$.

Seine stöchiometrische Constitution stimmt also mit der des amerikanischen Columbits und des Tantalits überein.

3) *Columbit vom Ilmengebirge.*

Dieser Columbit hatte ein spec. Gew. von 5,43—5,73. Pulver dunkelbraun.

Seine sonstige Beschaffenheit habe ich schon früher beschrieben.

Die aus diesem Mineral abgeschiedenen metallischen Säuren hatten ein spec. Gew. von 4,37. Sie verhielten sich ganz ähnlich

wie die Säuren aus dem amerikanischen Columbite, weshalb ich sie auch wie diese als ein Gemenge von Ilmensäure, Niobsäure und Pelopsäure, verunreinigt durch etwas Wolframsäure, betrachte. Nur ist im ilmenischen Columbite, wegen des so niedrigen spec. Gew. der daraus abgeschiedenen Säuren, noch weniger Pelopsäure enthalten als im amerikanischen.

Als Resultat der Analyse erhielt ich folgende, übrigens schon früher angegebene Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	
Tantalähnliche Säuren	80,47		
Eisenoxydul	8,50	1,88	
Manganoxydul	6,09	1,36	
Yttererde	2,00	0,39	4,62
Talkerde	2,44	0,94	
Uranoxydul	0,50	0,05	
	100,00.		

Nimmt man an, wie diess wohl keinem Zweifel unterworfen ist, dass sich auch im ilmenischen Columbite der Sauerstoff der Basen zu dem der Säuren wie 1 : 3 verhalte, so müssen obige 80,47 Theile Säuren 13,86 Theile Sauerstoff enthalten. Das mittlere Atomgew. der gemengten Säuren wäre also 1161,2. Diess stimmt sehr nahe mit dem Atomgew. der im amerikanischen Columbite enthaltenen Säuren = 1173,8 überein.

Rose hat angegeben, dass der ilmenische Columbit fast reine Niobsäure enthalte, die nur durch Spuren von Pelopsäure und Wolframsäure verunreinigt wäre. Diese Angabe steht aber im Widerspruche mit dem niedrigen Atomgew. der Säure des ilmenischen Columbits. Sie beweist zugleich, dass Rose mit Niobsäure etwas Anderes bezeichnet als ich; aber auch sie lässt es unerklärt, wie Rose finden konnte, dass meine Ilmensäure identisch sei mit seiner Niobsäure und dass alle Mineralien, in denen ich vorwaltend Ilmensäure fand, vorwaltend aus Niobsäure bestehen sollten. Wer Gelegenheit hatte, die Eigenschaften der Säuren im Aeschynit und Ytteroïlmenite zu vergleichen, wird leicht zu der Ueberzeugung gelangen, dass sie ganz verschieden sind, dass man also, wenn man die Säure des Aeschynits Niobsäure nennt, die Säure des Ytteroïlmenits nicht ebenfalls Niobsäure nennen könne. Rose's Niobsäure steht, so viel sich bis jetzt beurtheilen lässt, in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen meiner Niobsäure und meiner Ilmensäure. Aber erst, wenn Rose das Atomgew. und das spec. Gew. seiner Niobsäure

bestimmt haben wird, erst, wenn wir das Verhalten ihres Hydrats gegen concentrirte Mineralsäuren kennen gelernt haben werden, wird sich definitiv herausstellen, in welcher Beziehung sie zu meiner Niobsäure und Ilmensäure stehe und ob sie nicht vielleicht als ein Gemenge dieser beiden Substanzen zu betrachten sei.

4) Tantalit aus Finnland.

Die aus den finnischen Tantaliten durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali abgeschiedene metallische Säure ist gewöhnlich reine Tantalsäure. Diese ist leicht von den anderen tantalähnlichen Säuren zu unterscheiden. Sie ist besonders ausgezeichnet durch ihr hohes spec. Gew. von 6,8; durch den Umstand, dass sie die Flüsse nicht färbt; dass sie mit Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür strohgelbe und schwefelgelbe Niederschläge erzeugt, dass sie beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas, oder bei Berührung mit Zink und Säuren ihre Farbe nicht verändert, und durch ihr hohes Atomgew. von 1531,15.

Nach Rose bestand eine Probe von Tantalit von Tamela von 7,197 spec. Gew. und dunkelbraunem Pulver aus:

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
Tantalsäure	84,15	10,99	11,06	2,88	3
Zinnsäure	0,32	0,07			
Eisenoxydul	14,68	3,96	3,84	1	1
Manganoxydul	0,90	0,20			
unr. Kupferoxyd	1,81	0,36			
Kalkerde	0,07	0,02			
	101,93.				

Der Tantalit hat also dieselbe stöchiometrische Constitution als der Columbit. Seine Formel ist $\dot{R}_2\ \ddot{T}a_3$.

5) Ytterotantalit aus Schweden.

In Betreff der metallischen Säure dieses Minerals habe ich in diesem Journale Bd. XXXVIII, S. 102 folgende Bemerkungen mitgetheilt:

„Die im schwedischen Ytterotantalite vorkommende metallische Säure enthält weder Niobsäure noch Ilmensäure. Ihre meisten Reactionen stimmen mit denen der Tantalsäure überein; denn ihre Lösung in Salzsäure gab mit Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür Niederschläge von der lichten Färbung der Nieder-

schläge, welche diese Reagentien mit Tantalsäure erzeugen; auch fällt Zink aus dieser Lösung die Säure in weissen Flocken. Vor dem Löthrohre verhalte sie sich ebenfalls wie Tantalsäure und gebe wie diese mit den Flüssen farblose Gläser.

„Nur das spec. Gew. dieser Säure wäre niedriger als das der Tantalsäure, nämlich nur 4,05 statt 6,8. Diese bedeutende Verschiedenheit mache eine weitere Untersuchung der Säure aus den Ytterotantalite wünschenswerth.“

Da ich damals diese weitere Untersuchung wegen Mangels an Material nicht vornehmen konnte, so habe ich diess gegenwärtig gethan. Dabei ergab sich, dass ich mich damals in Betreff des spec. Gew. der Säure im Ytterotantalite, wahrscheinlich in Folge einer fremdartigen Beimengung, geirrt hatte. Bei meinen neueren Versuchen fand ich dasselbe zu 6,70, also übereinstimmend mit dem der Tantalsäure. Auch das Natronsalz, welches ich mit der Säure des Ytterotantalits dargestellt habe, hatte dieselbe Beschaffenheit und dieselbe quantitative Zusammensetzung wie das tantalsaure Natron.

Der schwedische Ytterotantalit enthält also, wie diess Rose ebenfalls bereits gefunden hat, ächte Tantalsäure.

Aus den bekannten Analysen dieses Minerals von Berzelius ergiebt sich, dass der Sauerstoff der Basen zu dem der Säuren zwar in keinem scharf übereinstimmenden Verhältnisse stehe, dass dieses Verhältniss aber doch um die Proportion 1 : 1 herum schwanke. Demnach entspricht die stöchiometrische Constitution des Ytterotantalits annähernd der Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Y}_2\\ \dot{U}_2\end{matrix}\right\} \ddot{T}a.$$

6) Ytteroïlmenit und Samarskit oder Uranotantal.

In Betreff der Beziehungen zwischen Ytteroïlmenit und Samarskit herrscht immer noch Dunkelheit. H. Rose hat angegeben, dass eine Probe von Ytteroïlmenit, die ich an G. Rose geschickt hatte, in ihrer äusseren Beschaffenheit vollkommen mit Samarskit übereinstimmte. Auch das spec. Gew. dieser Probe war nach Rose's Versuchen höher, als ich vom Ytteroïlmenite angegeben hatte; nämlich 5,7 statt 5,4.

Was letzteren Umstand anbelangt, so habe ich bei neueren Wägungen ebenfalls Krystalle von Ytteroïlmenit gefunden, deren

spec. Gew. bis 5,7 stieg. Das spec. Gew. des Ytteroïlmenits würde also zwischen den Zahlen 5,4 und 5,7 schwanken. Es ist diess eine Erscheinung, die keineswegs ungewöhnlich genannt werden kann und die sich aus dem so wechselnden Gehalte dieses Minerals an Uranoxydul und Eisenoxydul ganz ungezwungen erklärt.

Auch gegen Rose's Angabe, dass mein Ytteroïlmenit in seiner Form und sonstigen äusseren Beschaffenheit mit dem Samarskit übereinstimme, habe ich durchaus nichts einzuwenden und habe ich auch früher nichts eingewendet, sondern sogar erklärt, dass mir das sehr wahrscheinlich sei. Dagegen habe ich allerdings gesagt, dass aus dieser Gleichheit der äusseren Beschaffenheit noch nicht auf Gleichheit der chemischen Beschaffenheit dieser Mineralien geschlossen werden könne, indem wir im Columbit und Wolfram Beispiele hätten, dass Mineralien bei gleicher Form und sonstiger grosser Aehnlichkeit der äusseren Beschaffenheit doch ganz verschiedene metallische Säuren enthalten und sogar verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen könnten. Auch habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass Samarskit und Ytteroïlmenit auf verschiedenen Gruben vorkommen dürften. Letztere Vermuthung hat sich bestätigt. Herr Barbot de Marne, der sich seit vielen Jahren speciell mit Studien über das Vorkommen der ilmenischen Mineralien beschäftigte, sagte mir kürzlich, dass der Uranotantal, also der Samarskit, auf einer anderen Grube vorkomme als der Columbit und Ytteroïlmenit. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass der von Rose untersuchte Samarskit aus der Uranotantal-Grube stammt. Gern hätte ich mir über diesen Punct Gewissheit verschafft; aber leider waren meine Bemühungen, mir Samarskit von jenem älteren Fundorte zu verschaffen, bisher erfolglos. Dagegen kann ich angeben, dass ich beim Durchsuchen grösserer Mengen von Uranotantal von unbestimmten Fundörtern zwar meistentheils Krystalle fand, die mit meinem Ytteroïlmenite übereinstimmten, dass aber darunter auch einzelne Krystalle vorkamen, deren metallische Säure mit der Säure übereinstimmte, die im Aeschynit vorkommt, die ich also mit Niobsäure bezeichne. Diese Krystalle unterschieden sich äusserlich durchaus nicht von einander. Man konnte sie aber erkennen, wenn man Proben davon mit saurem schwefels. Kali schmolz und die ausgewaschene Säure

noch feucht mit concentrirter Salzsäure erwärmte. In dem einen Falle blieb dabei die Säure grösstentheils ungelöst, in dem anderen Falle aber löste sie sich vollständig auf. Ich würde also vorschlagen, die Krystalle, welche Ilmensäure enthalten, nach wie vor Ytteroïlmenit, die Krystalle aber, welche Niobsäure enthalten, Samarskit zu nennen.

Die Zusammensetzung des Ytteroïlmenits ist, wie ich schon früher angegeben habe, folgende:

		Sauerstoff.		Angenommene Proportion.
Ilmensäure	61,33	12,43	13,02	2
Titansäure	1,50	0,59		
Yttererde	19,74	3,49	6,67	1
Uranoxydul	5,64	0,62		
Eisenoxydul	8,06	1,77		
Manganoxydul	1,00	0,22		
Kalk	2,08	0,57		
Cer, Lanthan	geringe Menge			
	99,35			

Die Formel des Ytteroïlmenits ist also: $\left.\begin{matrix}\dot{Y}\\ \dot{Fe}\\ \dot{U}\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\ddot{I}l\\ \ddot{T}i\end{matrix}\right.$.

Die in diesem Minerale enthaltene Säure, also meine Ilmensäure, ist besonders durch ihr niedriges Atomgew. von 989,59 ausgezeichnet. Ihr spec. Gew. betrug 4,1—4,2. Das Hydrat der Ilmensäure und die Verbindung, die nach dem Schmelzen der Ilmensäure mit saurem schwefels. Kali und Auswaschen zurückbleibt, sind nur in sehr geringer Menge löslich in warmer concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Chlorid ist löslich in concentrirter Salzsäure. Diese Lösung kann mit Wasser verdünnt werden. Diese verdünnte salzs. Lösung des Chlorids wird durch Zink nicht blau, sondern sogleich braun gefärbt, anfänglich lichtbraun, dann dunkelbraun, dann fallen braune Flocken aus der Lösung, was so lange fortdauert, bis alles Oxyd ausgefällt ist, worauf die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wieder farblos wird.

Wenn man zu einer Lösung des Natronsalzes der Ilmensäure Galläpfeltinctur und hierauf Salzsäure setzt, so entsteht ein Niederschlag von einer aus Orange und Nussbraun gemischten Nüance. Kaliumeisencyanür erzeugt unter denselben Umständen einen rostbraunen Niederschlag. Das Hydrat der Ilmensäure nimmt bei

Berührung mit Zink und Säure eine blaugraue Färbung an. Eben so wird Ilmensäure beim Glühen in Wasserstoffgas blaugrau. Vor dem Löthrohre giebt die Ilmensäure mit Phosphorsalz in der innern Flamme bei Zusatz von wenig Säure ein farbloses Glas. Bei stärkerer Sättigung nimmt die Perle gewöhnlich eine bräunliche Färbung an. Wenn man zum Phosphorsalz-Glase mehr Säure setzt, als dasselbe lösen kann, so wird der ungelöste Theil in der innern Flamme blaugrau, eben so wie die Säure beim Glühen in Wasserstoffgas.

Die Zusammensetzung des Minerals, welches ich Samarskit nenne, welches also als elektro-negativen Bestandtheil meine Niobsäure enthält, habe ich noch nicht ausgemittelt. Es muss daher noch dahingestellt bleiben, ob dasselbe in der Zusammensetzung mit Rose's Samarskit übereinstimmt.

Die in diesem Minerale und im Aeschynite vorkommende und von mir mit Niobsäure bezeichnete Säure ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass sich ihr Hydrat und ihre Verbindung mit Schwefelsäure im feuchten Zustande leicht und vollständig in erwärmter concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure löst und dass dabei wirkliche Auflösungen entstehen, die mit Wasser bis zu einem gewissen Grade verdünnt und filtrirt werden können. Das spec. Gew. dieser Säure beträgt 3,95, ihr Atomgew. 1451,53. Die Lösungen dieser Säure geben mit Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür orangene Niederschläge. Die salzsaure Lösung dieser Säure wird durch Zink zuerst schön blau, dann braun gefärbt, worauf bei längerer Einwirkung des Zinks braune Flocken niederfallen und die Flüssigkeit zuletzt wieder klar und farblos wird. Vor dem Löthrohre giebt diese Säure mit Phosphorsalz in der innern Flamme bei allmähligem Zusatz von wenig Säure gewöhnlich braune Gläser. Wenn man aber gleich auf einmal viel Säure zum Flusse setzt und in der innern Flamme damit einschmilzt, so entsteht ein blaues Glas.

Rose hat folgende Analyse des Samarskits bekannt gemacht:

Metallische Säuren	56,00
Yttererde	11,04
Eisenoxydul	15,90
Uranoxyd	16,70
Kalkerde, Manganoxydul	1,02
Talkerde	0,75
	101,41.

Die metallischen Säuren bestanden nach Rose aus Niobsäure und Wolframsäure mit Spuren von Pelopsäure.

Diese Analyse lässt sich bis jetzt noch nicht berechnen, da Rose die Sättigungs-Capacität seiner Niobsäure noch nicht angegeben hat und da ihre Beziehungen zu meiner Niobsäure und Ilmensäure bis jetzt noch nicht klar sind. Rose's Ansicht, dass der Samarskit das Uran im Zustande von Oxyd enthalte und dass das Uranoxyd Niobsäure vertrete, kann ich nicht beistimmen, da die tantalhänlichen Säuren offenbar blos 2 At. Sauerstoff enthalten und da aus unseren Analysen hervorgeht, dass in diesen Mineralien Uranoxydul und Yttererde im Wechsel-Verhältniss stehen.

XXXVII.

Ueber das specifische Gewicht der Pelopsäure.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Academie.)

Wie die Niobsäure, so zeigt auch die Pelopsäure verschiedene Dichtigkeiten, wenn sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt worden ist. Man kann mit Sicherheit wohl drei verschiedene Zustände des spec. Gewichts annehmen, von denen einer amorph und zwei krystallinisch sind.

Wenn das Chlorid des Pelops mit Wasser behandelt wird, so wird es, wenn die Behandlung unmittelbar nach der Bereitung geschieht, in die amorphe Modification der Säure verwandelt, wie diess auch beim Niobchlorid der Fall ist. Der Verf. bedauert, in seinen früheren Tagebüchern nicht bemerkt zu haben, ob die meisten der untersuchten Mengen der Pelopsäure aus dem Chloride auf die angeführte Art bereitet, und ob sie vollkommen amorph waren. Er wurde erst später, als die meisten der Versuche schon längst angestellt worden waren, auf den

merkwürdigen Unterschied in der Structur und im spec. Gewicht der Säure aufmerksam, je nachdem das Chlorid, aus welchem sie dargestellt worden, der Luft längere Zeit ausgesetzt worden war, oder unmittelbar nach seiner Bereitung mit Wasser behandelt wurde. Die amorphe Säure aber, welche später vom Verf. aus dem Chloride durch Behandlung desselben, unmittelbar nach der Bereitung, dargestellt wurde, hatte das spec. Gewicht von 6,236.

Die Dichtigkeit dieser amorphen Säure wird bedeutend erhöht, wenn man sie einem Kohlenfeuer aussetzt. Je länger die Erhitzung dauert, eine desto grössere Dichtigkeit scheint die Säure anzunehmen, ohne ihre amorphe Structur dabei zu verlieren. Das spec. Gewicht der erwähnten Säure steigt von 6,236 bis zu 6,416 durch ein einstündiges, und bis zu 6,725 durch ein starkes dreistündiges Kohlenfeuer. Andere Mengen der Säure, welche ebenfalls aus dem Chloride bereitet worden waren und dann der Wirkung eines bald schwächern, bald stärkeren Kohlenfeuers ausgesetzt worden waren, zeigten die Dichtigkeiten von 6,370; 6,088 und 6,318. Eine Pelopsäure, welche nicht aus dem Chloride, sondern aus der schwefelsauren Verbindung erhalten und einem dreistündigen Kohlenfeuer unterworfen worden war, hatte das spec. Gewicht von 6,4825.

Die Dichtigkeit der amorphen Säure ist also nach den verschiedenen Versuchen durch die verschiedenen Temperaturen eine sehr verschiedene. Man kannte früher nicht ähnliche Thatsachen, doch wissen wir jetzt durch die Versuche über die Dichtigkeit der Titansäure und durch die des Grafen Schaffgotsch über die verschiedenen Dichtigkeiten der Kieselsäure, dass das spec. Gewicht derselben im amorphen Zustand verschieden ist und nach dem heftigen Glühen bedeutender wird.

Von den beiden krystallinischen Zuständen der Pelopsäure entsteht die eine wie bei der Niobsäure, wenn das Chlorid sich allmählig durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt. Die Dichtigkeit dieser Säure ist aber auch verschieden, oder, was wahrscheinlicher ist, die untersuchten Säuren waren Mengungen von verschiedenen Modificationen. Die Dichtigkeit dieser krystallisirten Säure ist oft der der amorphen Säure fast gleich (6,239), bisweilen aber auch, wie die aus dem Acichlorid des Pelops erhaltene krystallinische Säure, von einer auffallend geringen Dichtigkeit (5,495).

Die Pelopsäure erhält ein bestimmtes spec. Gewicht, wenn sie in den zweiten krystallinischen Zustand übergeht, der dadurch hervorgebracht wird, dass irgend eine Modification der Säure dem heftigsten Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wird. Zwei Quantitäten der Säure, aus dem Chloride bereitet, darauf in einem Kohlenfeuer geglüht, wodurch die Dichtigkeit sehr vermehrt wurde, zeigten, nachdem sie der Hitze des Porcellanofens unterworfen worden waren, die Dichtigkeiten 5,793 und 5,7887; sie hatten also fast dasselbe spec. Gewicht; beide waren von sehr deutlich krystallinischer Structur. Auch die aus der schwefelsauren Verbindung bereitete Säure zeigte, nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, eine Dichtigkeit, die der erwähnten sehr nahe kommt, nämlich 5,83. Auch diese Säure war vollkommen krystallinisch.

Was die Pelopsäure betrifft, welche aus dem Columbite von Nordamerika erhalten und auch dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden war, so zeigte diese zwar ein höheres spec. Gewicht (6,117) als die Säuren aus dem Columbite von Bodenmais in Baiern, doch glaubt der Verf. nicht, dass sie von einer andern Dichtigkeit war, als diese. Die Bestimmung musste mit einer so geringen Quantität (mit 0,599 Grm.) gemacht werden, dass auf dieselbe nur wenig Gewicht zu legen ist.

Das spec. Gewicht der Pelopsäure schwankt nach den Versuchen des Verf. zwischen 5,495 und 6,725. Früher würde derselbe Substanzen, die eine so verschiedene Dichtigkeit zeigen, von ganz verschiedener Zusammensetzung gehalten haben. Aber die verschiedenen Säuren waren ursprünglich fast alle aus einer und derselben Säure bereitet worden, die verschiedenemal in Chlorid umgewandelt wurde, aus welchem der Verf. wiederum die Säure darstellte.

Vergleicht man die verschiedenen Dichtigkeiten der Pelopsäure mit denen der Niobsäure, so findet man zwar Analogien, aber auch bedeutende Verschiedenheiten. Beide Säuren zeigen ein bestimmtes spec. Gewicht und eine sehr deutlich krystallinische Structur, wenn sie der höchsten Temperatur, ohne zu schmelzen, dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen sind. Bei beiden Säuren ist, ganz der bisherigen gewöhnlichen Ansicht entgegen, der amorphe Zustand der dichtere, und der krystallinische der oft bei weitem minder dichte. Die Niobsäure unter-

scheidet sich aber von der Pelopsäure darin, dass die Schwankungen in den verschiedenen Dichtigkeiten nicht so bedeutend sind. Sie gehen nach den Versuchen des Verf. nur von 4,5625 bis 5,26. Beide Säuren zeigen sich, wenn man sie aus den Chloriden darstellt, unter denselben Umständen bald amorph, bald krystallinisch; amorph, wenn die Chloride unmittelbar nach ihrer Bereitung durch Wasser zersetzt werden; krystallinisch, wenn die Zersetzung sehr allmählig durch den Einfluss der atmosphärischen Luft bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgt. Aber während die Dichtigkeit bei der Pelopsäure gesteigert wird, wenn die nur über der Spirituslampe geglühten Säuren einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt werden, wird die Dichtigkeit der Niobsäure dadurch vermindert. Während ferner bei der Niobsäure die aus dem Chloride dargestellte krystallinische Säure dieselbe oder fast dieselbe Dichtigkeit zu haben scheint, wie die dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesene Säure, ist diess bei der Pelopsäure nicht der Fall.

XXXVIII.

Ueber das specifische Gewicht der Tantalsäure.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Academie.)

Die grossen Schwankungen im specifischen Gewichte, welche der Verfasser bei der Niobsäure und der Pelopsäure gefunden hatte, wenn dieselben erhöhten Temperaturen ausgesetzt worden waren, finden sich auch bei der Tantalsäure.

Wird diese Säure auf die Weise durch Zersetzung des Chlorids bereitet, dass man dasselbe unmittelbar nach der Darstellung mit Wasser behandelt, so erhält man eine Säure von ganz glasartiger Structur. Setzt man hingegen das Chlorid sehr lange dem Einfluss der feuchten atmosphärischen Luft aus, ehe man es mit

Wasser behandelt, so erhält man eine Tantalsäure, welche bei der Besichtigung mit dem Mikroskope eine krystallinische Structur zeigt. Beide Säuren aber, die amorphe und die krystallinische, zeigen, nachdem sie über der Spirituslampe nur so lange geglüht worden waren, bis die Lichterscheinung sich gezeigt hatte, ein fast gleiches specifisches Gewicht. Die amorphe Säure hatte eine Dichtigkeit von 7,280; die krystallinische die von 7,284. — Aber diese Dichtigkeit ist nicht immer dieselbe. Andere Mengen der Säure, ebenfalls aus dem Chlorid erhalten und über der Spirituslampe geglüht, zeigten die spec. Gewichte von 7,125, von 7,028, von 7,109, von 7,039 und selbst auch von 7,529.

Wird die Tantalsäure einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so nimmt die Dichtigkeit der Säure bedeutend zu. Aber es ist dem Verfasser nicht geglückt, die Säure durch irgend eine Temperaturerhöhung von einer bestimmten Dichtigkeit zu erhalten, wie eine solche bei der Niobsäure und der Pelopsäure erhalten werden kann.

Wird die Tantalsäure, nachdem sie über der Spirituslampe geglüht worden ist, einem Kohlenfeuer ausgesetzt, so nimmt die Dichtigkeit derselben in dem Maasse zu, als das Feuer lange gedauert hat.

Durch ein sechsstündiges Kohlenfeuer vermehrte sich das spec. Gewicht einer Säure von 7,039 bis 7,851. — Wird aber die Säure der heftigsten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so wurde die Dichtigkeit der Säure von 7,851 bis auf 7,783 vermindert.

Um den Einfluss der nach und nach erhöhten Temperatur auf die Dichtigkeit der Tantalsäure näher kennen zu lernen, wurde mit einer und derselben Menge der Säure eine ausgedehnte Reihe von Versuchen angestellt.

Die Säure, aus dem Chloride dargestellt, hatte, nachdem sie über der Spirituslampe geglüht worden war, das spec. Gewicht von 7,109.

Die Dichtigkeit dieser Säure vermehrte sich durch ein

1	stündiges	Kohlenfeuer	bis	zu	7,274
3½	„	„	„	„	7,383
5	„	„	„	„	7,529
6	„	„	„	„	7,536
11	„	„	„	„	7,914
15	„	„	„	„	7,9944.

Letztere ist die grösste Dichtigkeit, welche der Säure durch eine nach und nach erhöhte Temperatur mitgetheilt werden konnte, denn als sie darauf dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden war, hatte sie eine mindere Dichtigkeit, die von 7,6508.

Die angewandte Säure war ursprünglich amorph. Sie behielt auch den unkrystallinischen Zustand bei den Dichtigkeiten von 7,274 und von 7,383; die Säure von 7,529 Dichtigkeit zeigte indessen unter dem Mikroskope schon einige Krystallgruppen, und die von den Dichtigkeiten 7,914 und 7,9944 bestand aus lauter complicirten Krystallgruppen.

Durch die Hitze des Porcellanofens konnten sowohl die Niobsäure als auch die Pelopsäure zu einer bestimmten Dichtigkeit gebracht werden. Diess ist indessen bei der Tantalsäure nicht der Fall. Eine aus der schwefelsauren Verbindung dargestellte Säure zeigte, nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen war, das spec. Gewicht von 8,257, während andere Mengen der Tantalsäure, aus dem Chloride bereitet, derselben Hitze ausgesetzt, die Dichtigkeiten 7,783 und 7,6508 hatten.

Die erwähnten Bestimmungen der Dichtigkeit beziehen sich alle auf die Tantalsäure aus den Tantaliten von Finnland. Die Tantalsäure aus dem schwarzen Ytterotantal von Ytterby in Schweden, aus der schwefelsauren Verbindung dargestellt und über der Spirituslampe geglüht, zeigte das spec. Gewicht von 7,43.

Die grossen Schwankungen im spec. Gewichte der Säuren des Niobs, des Pelops und des Tantals sind sehr beachtenswerth. Dem Verfasser sind bei seinen mannigfaltigen Untersuchungen über die Dichtigkeiten anderer Körper nicht so starke Verschiedenheiten vorgekommen.

Aber dessenungeachtet können die drei erwähnten Säuren durch das specifische Gewicht unterschieden werden. Denn die Schwankungen erstrecken sich nur innerhalb gewisser Grenzen, und keine dieser Grenzen berührt die andere. Die leichteste Niobsäure, die der Verfasser dargestellt hat, zeigt das spec. Gewicht 4,5614, die schwerste 5,262; die leichteste Pelopsäure hat die Dichtigkeit von 5,495, die schwerste 6,725; die leichteste Tantalsäure hat das specifische Gewicht von 7,022, die schwerste von 8,264. Der Unterschied zwischen der leichtesten und schwersten Pelopsäure ist daher fast ganz gleich dem zwischen der leichtesten und schwersten Tantalsäure; der Unter-

schied zwischen der leichtesten und schwersten Niobsäure ist hingegen ein weit geringerer.

Es ist hier noch zu bemerken, dass nach Ekeberg das spec. Gewicht der Tantalsäure nur 6,5 und nach Hermann 6,78 ist. Der Verfasser hat bei seinen vielen Wägungen nie eine so geringe Dichtigkeit gefunden.

XXXIX.

Ueber das specifische Gewicht der Thonerde, der Beryllerde, der Magnesia und des Eisenoxyds.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Academie.)

Die auffallenden Resultate, welche der Verfasser bei den frühern Bestimmungen über die Dichtigkeit der Titansäure, so wie bei den spätern über die der Niob-, Pelop- und Tantalsäure erhalten hatte, wenn er diese Säuren verschiedenen Temperaturen aussetzte, veranlassten denselben, auch noch andere Oxyde ähnlichen Versuchen zu unterwerfen, von denen einige hier mitgetheilt werden.

Thonerde.

Wenige Oxyde bieten so viele Schwierigkeiten bei der Bestimmung des specifischen Gewichts dar, wie die künstlich bereitete Thonerde. Diese Schwierigkeiten bestehen vorzüglich darin, dass es schwer ist, Quantitäten von einigen Grammen mit grosser Genauigkeit zu wägen. Wenn ferner eine selbst ziemlich stark geglühte, künstlich bereitete Thonerde nach dem vollständigen Erkalten mit Wasser übergossen wird, so erwärmt sie sich bedeutend. Sie scheint ein Hydrat zu bilden, und wenn man sie daher unter Wasser wägt, so wird durch Vergleichung des Gewichts unter Wasser mit dem Gewichte der Thonerde in der

Luft wahrscheinlich nicht das richtige Gewicht der verdrängten Wassermenge erhalten. Die meisten Bestimmungen des specifischen Gewichts der nicht durch die stärkste Hitze geglühten Thonerde können daher aus diesem Grunde nicht unbedingt richtig sein.

Eine anhaltend über der Spirituslampe geglühte, sehr reine Thonerde zeigte eine Dichtigkeit von 3,87 bis 3,899. Wurde dieselbe einem sechsstündigen Kohlenfeuer unterworfen, so war das spec. Gewicht derselben 3,750 bis 3,725, also geringer als zuvor.

Aber diese beiden Bestimmungen, selbst auch die letztere, verdienen aus den oben angeführten Gründen kein grosses Zutrauen; es konnte das absolute Gewicht nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden, und die selbst durch starkes Kohlenfeuer geglühte Erde erwärmte sich stark, als sie mit Wasser angerührt wurde.

Dieselbe Thonerde wurde darauf dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Sie nahm dadurch bedeutend an Volumen ab, war aber nicht zusammengesintert. Unter dem Mikroskop konnten in ihr bei oft wiederholten Untersuchungen keine Krystalle wahrgenommen werden. Wenn sie indessen mit Wasser angerührt wurde, so entstand dadurch keine Wärme; auch konnte das absolute Gewicht mit grosser Genauigkeit genommen werden, so dass die genaue Bestimmung des spec. Gewichts keine Schwierigkeiten hatte. Sie hatte die Dichtigkeit von 3,999.

Mit der Dichtigkeit dieser Thonerde stimmt die der in der Natur als Korund, Rubin und Saphir vorkommende Thonerde sehr gut überein. Graf Schaffgotsch hat hierüber eine Reihe von Versuchen angestellt und die Resultate derselben dem Verfasser mitgetheilt. Er fand das spec. Gewicht von verschiedenen ganzen Korundkrystallen 3,899; 3,929 und 3,974; im gepulverten Zustande war dasselbe 4,0067; 3,989 und 4,008. Die Dichtigkeit von geschliffenen Saphiren war 3,9998 und 4,0001, und die vom geschliffenen Rubin 3,994.

Nimmt man mit Berzelius das Atomgewicht der Thonerde zu 641,8 und das spec. Gewicht derselben zu 4 an, so ist das Atomvolumen der Thonerde 160,45.

Beryllerde.

Wird die Beryllerde aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Ammoniak durch's Erhitzen gefällt, so bildet sie ein leichtes Pulver. Diese basisch-kohlensaure Beryllerde erscheint unter dem Mikroskop unkrystallinisch, oder wenigstens sehr zweifelhaft krystallinisch. Ueber der Spirituslampe geglüht, verliert sie leicht ihre Kohlensäure und ihren Wassergehalt und bildet ein sehr lockeres, unter dem Mikroskope unkrystallinisches Pulver, das in Chlorwasserstoffsäure schwer löslich ist. Mit Wasser angerührt, erwärmt sie sich nicht. Wegen der grossen Lockerheit konnten nur kleine Mengen zur Bestimmung des spec. Gewichts angewandt werden. Dasselbe schwankte zwischen 3,090 und 3,083.

Diese Beryllerde wurde dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Sie verwandelte sich in eine zusammengebackene Masse von sehr geringem Volumen, die sich aber leicht im Achatmörser zerdrücken liess. Unter dem Mikroskope besichtigt, bestand sie aus lauter schönen ausgebildeten Krystallen, die sechsseitige und, wie es schien, reguläre Prismen wie der Korund bildeten. Sie hatte das spec. Gewicht 3,021.

Es ist in der That eine sehr auffallende Erscheinung, dass das lockere Pulver der schwach geglühten Beryllerde, das ein so grosses Volumen einnimmt, eine grössere Dichtigkeit hat als die im Porcellanofen geglühte, welche scheinbar ein so geringes Volumen einnimmt.

Fällt man Beryllerde aus ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Ammoniak, so erhält man sie nach dem Glühen über der Spirituslampe von einem weit geringeren Volumen als die lockere, durch's Glühen der kohlensauren Verbindung erhaltene Erde. Sie gleicht dann der Thonerde, erscheint auch wie diese unter dem Mikroskope als durchscheinende Massen, die durchaus nichts von einer krystallinischen Structur zeigen. Ungeachtet aber der scheinbaren grösseren Dichtigkeit fand der Verfasser, dass das spec. Gewicht derselben das nämliche ist wie das der schwach geglühten kohlensauren Erde; es war 3,096. Dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, wurde eine zusammengesinterte Masse erhalten, die unter dem Mikroskope vollkommen krystallinisch erschien und eine Dichtigkeit von 3,027 zeigte.

Sie war also gleich der im Porcellanfeuer geglühten Erde aus der kohlensauren Verbindung.

Nimmt man das spec. Gewicht der Beryllerde, welches der in der Natur vorkommenden Thonerde entspricht, zu 3,021 an, so ist das Atomvolumen der Beryllerde, wenn man dieselbe aus zwei Atomen Metall und drei Atomen Sauerstoff zusammengesetzt annimmt, 157. Dieses Atomvolumen ist aber dem oben angeführten der Thonerde so nahe, dass durch diese Uebereinstimmung die der Thonerde gleiche atomistische Zusammensetzung der Beryllerde bewiesen wird. Nimmt man an, dass die Beryllerde aus gleichen Atomen von Metall und von Sauerstoff besteht, so ist das Atomvolumen derselben 52,3.

Um letzteres Atomvolumen mit dem von einem anderen Oxyde, das ohne Zweifel aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff besteht, vergleichen zu können, wurde das spec. Gewicht der Magnesia untersucht.

Magnesia.

Es ist sehr schwer, das spec. Gewicht der gebrannten Magnesia mit Genauigkeit zu bestimmen. Der Verfasser erhielt keine übereinstimmenden Resultate, und die verschiedenen Temperaturen ausgesetzte Erde war von sehr verschiedener Dichtigkeit. Die Magnesia wurde deshalb dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, wodurch sie merkwürdige Eigenschaften erhielt. Bei der hohen Temperatur oxydirt sich das Platin des Tiegels, wo es in Berührung mit der Magnesia ist, und diese wird dadurch bräunlich gefärbt. Die braunen Stellen kann man aber leicht von der übrigen reinen Magnesia trennen. Unter dem Mikroskop zeigte sich diese Magnesia aus lauter kleinen Krystallen bestehend. In Säuren scheint sie anfänglich ganz unauflöslich zu sein, und nur nach einer sehr langen Behandlung mit denselben wird sie aufgelöst; zur vollständigen Auflösung gehört indessen lange Zeit. Sie zeigte das spec. Gewicht 3,644.

In diesem Zustande ist die Magnesia der ähnlich, welche in dem von Scacchi entdeckten interessanten Minerale vom Vesuv, das derselbe Periklas genannt hat, enthalten ist und das seine grüne Farbe einem Gehalte von Eisenoxydul verdankt. Scacchi giebt das spec. Gewicht des Minerals zu 3,75 an.

Nimmt man das Atomgewicht der Talkerde zu 258,14 und das spec. Gewicht derselben zu 3,644 an, so ist das Atomvolumen derselben 71.

Von den Oxyden, welche aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff bestehen, kann man hinsichtlich der Dichtigkeit nur wenige mit derjenigen Magnesia vergleichen, welche durch eine sehr hohe Temperatur in den krystallinischen Zustand versetzt worden ist. Genth hat ein krystallisirtes Nickeloxyd untersucht, welches er aus dem Gaarkupfer ausschied und das daher auch einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist. Es zeichnet sich ebenfalls durch seine Schwerlöslichkeit in Säuren aus und krystallisirt wie der Periklas in regulären Octaëdern.

Genth bestimmte das specifische Gewicht zu 5,745, woraus ein Atomvolumen von 81,7 folgern würde, was sehr von dem der krystallisirten Magnesia abweicht. Der Verfasser bewog daher Herrn Genth, die Untersuchung über das spec. Gewicht des merkwürdigen Nickeloxyds zu wiederholen. Es wurde in der That durch neuere Untersuchungen zu 6,605 bestimmt, woraus genau dasselbe Atomvolumen folgert wie das, welches sich durch die krystallisirte Magnesia ergiebt, nämlich 71. Es ergiebt sich durch diese grosse Uebereinstimmung in den Atomvolumen der Magnesia und des Nickeloxyds, welche sehr von dem der krystallisirten Beryllerde abweichen, wenn man diese aus gleichen Atomen von Metall und Sauerstoff zusammengesetzt annimmt, dass eine solche Zusammensetzung bei der Beryllerde in der That nicht stattfinden kann.

Eisenoxyd.

Das Atomvolumen der Thonerde, wenn man es aus dem spec. Gewicht des Korunds berechnet, weicht von dem Atomvolumen des Eisenoxyds ab, wenn dasselbe aus der Dichtigkeit des Eisenglanzes abgeleitet wird.

Eisenoxyd, aus der Auflösung des Chlorids durch Ammoniak gefällt und über der Spirituslampe geglüht, zeigte das spec. Gewicht 5,169. Dasselbe, einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt, war sehr zusammengesintert, erschien schon unter der Loupe krystallinisch und war von schwarzer Farbe,

aber zu Pulver zerrieben vollkommen roth. Es zeigte die Dichtigkeit 5,037.

Wurde dieses Eisenoxyd dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, so verwandelte es sich dadurch in eine geschmolzene schwarze Masse, welche zerrieben auch ein schwarzes Pulver gab. Die Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure gab mit Kaliumeisencyanid einen starken blauen Niederschlag und mit Ammoniak eine dunkle schwarzbraune Fällung, welche nicht die vollkommen schwarze Farbe hatte wie ein Niederschlag von der Zusammensetzung des Magneteisens. Es hatte sich also, wie vorauszusehen war, durch die starke Hitze ein Theil des Eisenoxyds in Oxydul verwandelt.

Dass das Eisenoxyd nicht ohne Zersetzung eine hohe Temperatur ertragen kann, ist wohl der Grund, dass dasselbe nicht von einer Dichtigkeit erhalten werden kann, welche der der Thonerde und der Beryllerde entspricht, wenn diese dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden waren.

Das spec. Gewicht des krystallisirten Eisenglanzes ist von G. Rose zu 5,191; 5,214 und 5,230 bestimmt worden. Letztere Dichtigkeit entspricht einem Atomvolumen des Eisenoxyds von 191. Es ergiebt sich hieraus, dass ungeachtet der Gleichheit der Krystallform des Korunds und des Eisenglanzes beide nicht eine analoge Dichtigkeit haben. Die Auflöslichkeit des Eisenglanzes in Chlorwasserstoffsäure und die Nichtauflöslichkeit des Korunds in derselben ist vielleicht eine Folge davon. Aber in jedem Falle ist die Gleichheit der Form und das verschiedene Atomvolumen bei der Thonerde und dem Eisenoxyde im hohen Grade bemerkenswerth.

XL.

Ueber die chemische Zusammensetzung der in der Töpferei angewendeten Substanzen.

Von

B. A. Couper.

(Philosophic. Magazine, Dec. 1847, p. 435.)

I.

1) Der beste Thon (Porcellanthon), den man in England anwendet, wird in Cornwall künstlich dargestellt, indem man einen Strom Wasser über zersetzten Granit fliessen lässt, wodurch die feinen Theile von Feldspath fortgeführt werden; das Wasser wird zum Absetzen in Teiche geleitet. Nach dem Ablassen des Wassers bleibt ein feiner Bodensatz, welcher aus den Teichen herausgenommen und 4—5 Monate lang der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird; dann ist er zur Ausfuhr geschickt.

Bei der Analyse dieses vorsichtig bei 100° getrockneten Thones erhielt ich folgende Resultate:

	I.	II.
Kieselerde	46,32	46,29
Thonerde	39,74	40,09
Eisenoxydul	0,27	0,27
Kalk	0,36	0,50
Talkerde	0,44	—
Wasser u. eine geringe Menge Alkali	12,67	12,67
	99,80	99,82.

Die sub II angeführte Analyse führte Hr. John Brown aus.

Der gewöhnlichere Thon wird in der Natur abgesetzt gefunden und scheint auf ähnliche Weise wie der Porcellanthon entstanden zu sein; der Regen nämlich wäscht von den Gebirgen die zersetzte Felsart in Seen, wo sich dieselbe absetzt und nach und nach das Wasser verdrängt. Mit der Zeit wird dieser Absatz fest und bildet auf diese Weise Thonlager. Der Thon findet sich in Lagen oder Schichten übereinander, so dass jede Schicht sich von der anderen durch Eigenthümlichkeiten unterscheidet, welche sie zu verschiedenen Zwecken brauchbar machen.

2) *Sandthon (stiff or ball)* bildet die oberste Thonlage und wird hauptsächlich zu glasirten Waaren angewendet, da sie eine beträchtliche Menge Kieselerde oder Sand enthält. Ich fand diese Thonart bei der Analyse zusammengesetzt aus:

Kieselerde	66,68
Thonerde	26,08
Eisenoxydul	1,26
Kalk	0,84
Talkerde	Spur
Wasser	5,14
	100,00,

nachdem sie vorher vorsichtig bei 100° getrocknet worden war. Ihr spec. Gewicht betrug 2,558.

3) *Pfeifenthon* bildet die zweite Schicht und dient zur Fabrication der Tabakspfeifen. Er lässt sich zur Darstellung von Thongeschirren nicht anwenden, weil er die Eigenschaft hat, sich mehr als der Sandthon zusammenzuziehen. John Brown analysirte diese Thonart und fand:

Kieselerde	53,66
Thonerde	32,00
Eisenoxydul	1,35
Kalk	0,40
Talkerde	Spur
Wasser	12,08
	99,49.

4) *Blauer Thon* ist von gräulicher Farbe und wird für die beste Thonschicht gehalten, indem er sich weiss brennt und sich in allen seinen Eigenschaften dem Porcellanthon nähert. Er wurde von Higginbotham analysirt, der ihn bestehend fand aus:

Kieselerde	46,38
Thonerde	38,04
Eisenoxydul	1,04
Kalk	1,20
Talkerde	Spur
Wasser	13,57
	100,23,

nachdem er vorher vorsichtig bei 100° getrocknet worden war.

5) *Rother oder brauner Thon* findet sich häufig in der Nähe von Glasgow als obere Schicht und enthält eine beträchtliche Menge Eisenoxyd, durch welches er seine dunkelbraune Farbe erhält. Man benutzt ihn zur Fabrication ordinärer Waaren, wie der Blumentöpfe und der Ziegelsteine, die keine hohe Temperatur erfordern, weil sie sonst schmelzen würden. Die Analyse gab:

Kieselerde	49,44
Thonerde	34,26
Eisenoxydul	7,74
Kalk	1,48
Talkerde	1,94
Wasser	5,14
	100,00.

6) *Gelber Thon* findet sich in verschiedenen Deutschlands und zeichnet sich durch seine gelbe Farbe vor und nach dem Brennen behält, aus, und die er der wart des Eisens verdankt.

Durch Mengen des Sandthons mit rothem Thon man häufig einen künstlichen gelben Thon.

Brown fand bei der Analyse des gelben Thones:

Kieselerde	58,07
Thonerde	27,38
Eisenoxydul	3,30
Kalk	0,50
Wasser	10,30
Talkerde	Spur
	99,55.

7) *Feuerthon* findet sich in grosser Menge in I sowohl an der Erdoberfläche als auch in bedeutender Ti ter derselben. Er dient vorzugsweise in den Töpferei Fabrication von Kapseln. Seiner rohen Bestandtheile we diese Substanz sehr porös macht, eignet er sich zur Fal von Gefässen, die strenge Hitze ertragen müssen, wie S tiegel, Glashäfen und Feuerziegeln. Brown fand bei d lyse dieser Thonart:

Kieselerde	66,16
Thonerde	22,54
Eisenoxydul	5,31
Kalk	1,42
Talkerde	Spur
Wasser	3,14
	98,57.

8) *Feuerstein* wird zum Gebrauche der Töpfereien geglüht und dann mit Wasser gemahlen; in diesem Z wird er mit Thon gemischt und heisst Feuersteinbrei (*slop* behufs der Glasur wird dieser Brei getrocknet und dar anderen Substanzen gemischt.

9) *Stein von Cornwall* oder *Granit* wird mit Was mahlen, zur Trockne abgedampft und zu den Glasuren ge in dem breiigen Zustande wird er mit dem Thone gemis

10) *Gips* dient zur Fabrication der Formen, in welchen gewisse Arten von Töpfergeschirr gegossen werden, und besteht aus natürlichem schwefelsaurem Kalk. Er ist für die Fabrication irdener Geschirre ein um so wichtigerer Artikel, als er die Eigenschaft besitzt, bei Anwendung von gelinder Wärme sich vom Thone loszulösen. Gips muss vor dem Gebrauche stark erhitzt werden; wurde er aber zu sehr erhitzt, so kann er nicht mehr zu Formen dienen. Je trockener der Stuck ist, desto härter werden die daraus dargestellten Formen und erhalten eine um so grössere Haltbarkeit. Gipsformen, wie man sie gewöhnlich fabricirt, können nicht wieder zu demselben Zwecke angewendet werden.

II.

Die zum Druck und Malen angewendeten Farben sind einander ähnlich, ausser dass die Farben zum Malen nicht so kostspielig wie die zum Drucke sind. Beide bilden einen wichtigen und ausgedehnten Artikel der Materialien zur Töpferei. Die Fabricanten von Geschirren haben sich vielfach mit der Vervollkommnung der Varietät und Schönheit der Farben, der Muster und des Styles beschäftigt, so dass stets Wetteifer zwischen ihnen stattfindet.

1) Die blaue, zum Drucken angewendete Farbe besteht aus Kobalt, welches mit Feuerstein, gemahlener Glasur, Pottasche, Bleiweiss, Baryt, Porcellanthon und Zinnoxyd gemischt wird.

2) Die braune Farbe aus Ocker, Mangan und Kobalt.

3) Die schwarze Farbe aus Chromeisenstein, Nickel, Eisenglanz und Kobalt.

4) Die grüne Farbe aus Chrom, Kupferoxyd, Blei, Feuerstein und gemahlenem Glas.

5) Die rosenrothe Farbe aus Chrom, Zinnoxyd, Kalk, gemahlenem Glas und Porcellanthon, welche in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt, bei hoher Temperatur geschmolzen, fein gepulvert und mit Oel gemischt werden, worauf sie zum Gebrauche vorbereitet sind.

John Adam fand bei der Analyse eines blauen Kobaltoxydes:

Kieselerde	17,84
Kobaltoxyd	19,42
Eisenoxyd	25,50
Wasser	8,41
kohlens. Kalk u. Talkerde	28,45
	99,62.

Das Oel zum Anreiben der Substanzen wird durch Sie folgender Substanzen, des Leinöls, Rübsenöls, Baumöls, Har Theers und Copaiva-Balsams, in verschiedenen Verhältnissen (gestellt.

III.

Erst kürzlich hat man eine neue Methode, die Farben z Fliessen zu bringen und sie auf der Oberfläche der Waare verbreiten, angewendet. Dieses Verfahren besteht darin, Kapseln, in welche die Waare gebracht wird, ehe sie in Brennofen kommt, zu waschen mit einer Mischung von:

1) Kalk, Kochsalz und Thonbrei. Trockene Farben wer ebenfalls zu demselben Zwecke angewendet, indem die Misch auf den Boden der Kapsel gestreut wird; folgende Substan sind dergleichen Farben:

2) Kalk, Salmiak und Mennige.

3) Kalk, Kochsalz und Soda.

4) Kalk, Blei, Kochsalz und Salpeter.

5) Ein ferneres Waschmittel besteht aus Kalk, Thonb Salpeter, Salz und Blei; im Allgemeinen wäscht man damit Kapseln, die auf ihrer inneren Seite, indem die Substanz schm undurchdringlich werden und ihre Porosität verlieren; ohne (ses Verfahren liess sich die Glasur auf der Waare nicht d stellen.

IV.

Die Farben, in welche die Waare getaucht oder die einem Schwamme auf die Waare aufgetragen werden, sind geringerer Qualität. Die Farben zum Eintauchen werden auf tragen, bevor die Substanz gebrannt wird; für diejenigen al welche mit dem Schwamme aufgetragen werden, wählt man (Zustand als Biscuit. Folgende sind derartige Farben:

1) Eine schwarze Farbe zum Tauchen wird aus Mang Eisenglanz und Thonbrei dargestellt;

2) eine hellbraune Farbe aus Nickel und Thonbrei;

3) eine blaugrüne Farbe aus Chromoxyd und Thonbrei;

4) eine blaue Farbe aus Kobalt und Thonbrei;

5) eine gelbe Farbe durch gelben Thon oder durch ein Gemenge des weissen mit dem rothen Thon, wodurch man ein ähnliches Resultat erhält;

6) eine rothe Farbe wird durch rothen oder braunen Thon dargestellt; es kann jedoch nur die Art des Thones angewendet werden, die sich roth brennt.

Die vier ersten dieser Farben werden durch Mischen einer geringen Menge der färbenden Substanz mit einer Quantität des Thonbreies erhalten, während die beiden letztgenannten mit Wasser gemischt werden müssen, um einen Brei zu erzeugen.

V.

Es giebt verschiedene Arten von Geschirren, die sich aber alle unter zwei Hauptclassen, nämlich in Porcellan- und Thongeschirre, bringen lassen.

1) Porcellan ist im geschmolzenen Zustande; diesem Umstande verdankt das Porcellan sein Durchscheinen; zum Brennen verlangt es eine sehr hohe Temperatur und wird in England dargestellt aus Feuersteinen, Granit, Porcellanerde und Knochenerde; der als Flussmittel angewendete Kalk befördert die theilweise Schmelzung der Masse. Bei der Analyse zweier Stücken von Porcellan von verschiedenen Manufacturen von Stafford-shire fand ich dieselben nicht gleich zusammengesetzt. Das letzte Stück wurde von Herrn Crichton analysirt.

	No. I.	No. II.	
	Von Couper.	Von Couper.	Von Crichton.
Kieselerde	39,88	40,60	39,685
Thonerde	21,48	24,15	24,650
Kalkerde	10,06	14,22	14,176
Eisenoxydul phosphorsaurer Kalk	26,44	15,32	15,386
Talkerde	—	0,43	0,311
Alkali durch Differenz	2,14	5,28	5,792
	100,00	100,00	100,000.

2) Die Fabricanten des Auslandes wenden keine Knochenerde an, sie benutzen anstatt dessen Feldspath, dessen Alkali die Stelle des phosphorsauren Kalkes ersetzt. Die Deutschen fabriciren das zu chemischen Zwecken am besten sich eignende Por-

cellan, da diese Substanz mehr verglaset ist, der Einwirkung der Säuren besser widersteht und grössere Hitze erträgt, als alle anderen Porcellanarten; die Chemiker bedienen sich deshalb ausschliesslich dieses Porcellans. Bei der Analyse verschiedener Sorten von ausländischem Porcellan erhielt ich folgende Resultate

	Berliner Porcellan.	Chinesisches Porcellan.	Ordinäres Porcellan.
Kieselerde	72,96	71,04	68,96
Thonerde und Eisenoxyd	24,78	22,46	29,24
Kalk	1,04	3,82	1,60
Alkali	1,22	2,68	—
	100,00	100,00	99,80.

Das specifische Gewicht = 2,419; 2,314; 2,314.

VI.

Irdenes Geschirr ist porõser und weniger fest als Porcellan und enthält wenig oder kein Alkali; darin besteht der hauptsächlichste Unterschied beider Substanzen. Ich erhielt ein Stück Waare, das in Bezug auf die fehlende Porosität und die Festigkeit dem Porcellan sehr ähnlich und etwas durchscheinend war und starke und plötzliche Hitze aushielt; es war durch Mischen von $3\frac{1}{2}$ p. C. Soda mit ein wenig Thon, der für die gewöhnliche weisse Waare vorgerichtet worden war, und durch Brennen in einem Biscuitofen dargestellt worden. Der angewendete Thon wurde vorsichtig getrocknet, ohne Wasser gewogen, die erforderliche Quantität Soda berechnet und gewogen; der Thon wurde dann mit Wasser und Soda gemischt, zu Kapseln geformt, welche nach dem Brennen und Zerbrechen das Ansehen einer geschmolzenen Masse darboten.

1) Die gewöhnliche weisse Waare besteht aus Feuerstein, Granit, Porcellanerde und blauem Thon, sie erträgt keine so hohe Temperatur als das Porcellan. Bei der Analyse eines Stückchens weisser Waare fand ich dieselbe bestehend aus:

Kieselerde	68,55
Thonerde und Eisenoxyd	29,13
Kalk	1,24
	98,92.

Das specifische Gewicht desselben war: 2,36.

Gefärbte Waare besteht aus denselben Substanzen, mit färbenden Agentien gemischt.

2) Die blau gefärbte Waare *(Toqua)* ist mit Kobalt gefärbt

3) Die blaugrüne Waare mit Nickel und Kobalt.

4) Die hellbraune Waare mit Chromeisenstein.

5) Die gelb gefärbte Waare wird durch Mischen von Sandthon und gewöhnlichem rothen Thon dargestellt; sie dient zur Fabrication der rothen Ziegel, wird aber gewöhnlich aus dem natürlich vorkommenden gelben Thon dargestellt.

6) Die letzterwähnte Substanz dient auch zur Fabrication der Roskingham-Waare, die sich von der vorhergehenden durch verschiedenartige Glasur unterscheidet.

7) Die gemeine schwarze Waare wird aus rothem Thon allein dargestellt.

8) Aegyptische Waare besteht aus Eisenstein, Sandthon *(ball)* und rothem Thon.

Die vier letztgenannten Substanzen sind nicht so theuer als weisse Waare und erfordern zum Brennen eine geringere Temperatur; sie sind verhältnissmässig weicher.

9) Mit Salz glasirte Waare wird aus Sandthon und einer geringen Menge Sand, um die Substanz porös und weniger fest zu machen, dargestellt; zu grosser derartiger Waare wird sogenanntes Potsherd angewendet, nachdem es erst gebrannt und dann gemahlen worden ist; diese Substanz dient, um den Körper poröser und ihn gegen schnellen Temperaturwechsel weniger empfindlich zu machen.

Diese Waare wird häufig zu chemischen Zwecken angewendet; während des Brennens ist sie der Einwirkung der Flamme ausgesetzt, andere Waare hingegen wird durch Kapseln dagegen geschützt.

VII.

Die Glasur verglast die Oberfläche der Geschirre und schützt sie gegen die Einwirkung der Säuren. Es ist ein äusserst wichtiger Umstand, eine Glasur zu haben, die an der Substanz haftet und nicht von derselben abspringen kann; die angewendete Substanz kann gut sein und doch kann keine passende Glasur gefunden werden, da nicht jede Glasur an jeder Substanz haftet. Jeder Fabricant besitzt daher eine eigene Glasur.

1) Die zur Darstellung der Glasur für weisse Waare angewendeten Substanzen sind: Borax, Porcellanerde, Feuerstein, Granit, Gips und Bleiweiss.

Um Glasur zu bereiten, wird zuerst die sogenannte Fritte aus Borax, Porcellanerde, Granit und Gips zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse in Wasser gegossen; durch letzteres Verfahren wird die Masse zersprengt, indem Wasser mechanisch eindringt und zugleich das Anhaften der Masse an den Boden des Gefässes verhindert; auf diese Weise behandelt, lässt es sich leicht pulvern. Die Fritte bildet eine sehr schöne Glasur, die gemeinlich durch etwas Eisen gefärbt ist; sie wird gepulvert mit Granit, Feuerstein und Bleiweiss zusammengerieben und bildet dann die Glasur für weisse Waare.

	Analyse der weissen Glasur.	Analyse der Fritte.
Kieselsäure	43,66	55,98
Kalk	0,52	2,52
Thonerde und Eisenoxydul	9,56	10,38
Borax	20,08	31,12
kohlensaurer Kalk	10,88	—
kohlensaures Bleioxyd	15,19	—
	99,89	100,00.

Das specifische Gewicht = 2,345.

Ein Stück irdenes Geschirr, das in Amerika einige Fuss tief unter der Erde gefunden worden war, zeigte eine Glasur, die bei der Analyse aus Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde, schwefelsaurem Kalk und Antimon bestehend gefunden wurde; diese Glasur war ausgezeichnet schön und bedeckte eine rothe ordinäre Thonmasse.

2) Die Glasur von Roskingham besitzt einen schönen braunen Metallglanz und wird aus Granit, Feuerstein, Braunstein, Mennige und Thonbrei dargestellt; letzterer wird erzeugt, indem man ein wenig Thon mit Wasser mischt, bis derselbe Milchconsistenz annimmt.

3) Glasur für gewöhnliches schwarzes Geschirr besteht aus denselben Ingredienzien, nur in verschiedenen Verhältnissen gemischt.

4) Die zur gelb gefärbten Waare angewendete Glasur besteht aus Feuerstein, Mennige und Granit.

5) Die ägyptische Waare ist mit einer sehr schönen schwarzen Glasur überzogen, die aus Feuerstein, Granit, Mennige und Braunstein besteht.

Die vier zuletzt genannten Arten von Glasur werden durch Umrühren der Substanzen mit Wasser und Giessen durch ein

höchst feines Sieb dargestellt. Die Glasur bedarf zum Aufschmelzen auf die Waare keiner so hohen Temperatur als die Waare, um gebrannt zu werden.

6) Die Glasur für die mit Salz glasirte Waare besteht aus Kochsalz, welches durch den obern Theil des Ofens durch kleine Oeffnungen in denselben geworfen wird und, indem es sich in alle Theile des Ofens ausbreitet, der Waare die erforderliche Glasur giebt. Die Einwirkung entsteht durch die Zersetzung des Kochsalzes. Das Chlor dieses Salzes verbindet sich mit dem Wasserstoff des darin mechanisch eingeschlossenen Wassers und bildet Salzsäure, die gasförmig entweicht; das Natrium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wassers und vereinigt sich mit der Kieselerde, indem sich kieselsaures Natron bildet, das auf der Oberfläche schmilzt. Das Salz darf nicht eher in den Ofen gebracht werden, als bis der Ofen seine höchste Temperatur angenommen hat.

Tabelle über die Zusammensetzung der wasserfreien Thonarten und des Porcellans.

	Kieselerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Kalk.	Talkerde.	Phosphors. Kalk u. Eisenoxydul.	Alkali u. Verlust.	Spec. Gewicht.
Engl. Porcellanerde	53,16	45,61	0,31	0,41	0,51	—	—	—
engl. Porcellanerde	52,12	46,00	0,31	0,57	0,51	—	—	—
Sandthon	70,29	27,47	1,33	0,90	Spur	—	—	2,55
Pfeifenthon	61,39	36,61	1,54	0,46	Spur	—	—	—
blauer Thon	53,52	43,89	1,20	1,39	Spur	—	—	—
rother Thon	52,11	36,19	8,17	1,56	2,04	—	—	—
Feuerthon	69,33	23,62	5,56	1,49	Spur	—	—	—
gelber Thon	65,06	30,68	3,70	0,56	Spur	26,44	2,14	—
engl. Porcellan No. I.	39,88	21,48	—	10,06	0,43	15,32	5,28	—
„ „ „ II.	40,60	24,15	—	14,22	—	—	—	—
„ „ „ III.	39,68	24,65	—	14,18	0,31	15,39	5,79	—
Berliner Porcellan	72,96	24,78		1,04	Spur	—	1,22	2,41
chinesisches Porcellan No. I.	71,04	22,46		3,82	Spur	—	2,68	2,31
chinesisches Porcellan No. II.	68,96	29,24		1,60	Spur	—	—	2,31
gewöhnliche englische weisse Waare	68,55	29,13		1,24	Spur	—	—	2,36

XLI.

Untersuchung einiger Sorten von chinesischem Kupfer.

Von

H. Onnen.

(Scheikundige Onderzoekingen, IV, 517.)

Die analysirten Kupfersorten waren folgende:

I. gezeichnet: chinesisches Kupfer oder Packtong; dasselb erschien als ein breiter Kuchen von ungefähr 0,15 Durchmesser es war auswendig von weissgelber Farbe, eben so, wie auf de Bruche.

II. gezeichnet: weisses Kupfer oder Packtong; es bestan aus einem Ring von ungefähr 0,1 Durchmesser; die Farbe w von Aussen schwärzlich, auf dem Bruche unregelmässig gelb.

III. ohne Bezeichnung, aus unregelmässigen dünnen Stück bestehend, die von einem Kuchen abgeschlagen wurden, ist au wendig, so wie auf dem Bruche, von schön rother Farbe.

IV. gezeichnet: chinesisches Kupfer, erste Sorte, war e halbrundes, glattes Stück, das auswendig und auf dem Bruc von schön rother Farbe war.

V. gezeichnet: chinesisches Kupfer, zweite Sorte, war e glattes, halbrundes Stück, das von Aussen, so wie auf dem Bruch von kupferrother Farbe war.

VI. gezeichnet: chinesisches Kupfer, dritte Sorte, war de Stücke No. V gleich.

VII. gezeichnet: chinesisches Kupfer, erste Sorte, erschi als dünne Platte, von einem runden Stück abgeschlagen; es w auswendig, wie auf dem Bruche, von kupferrother Farbe.

VIII. gezeichnet: chinesisches Kupfer, zweite Sorte, war e dickes und regelmässiges Stück, von körnigem Bruch und weg vorhandenen Oxydes von schwärzlich-rother Farbe.

IX. verhielt sich wie No. VIII.

Das specifische Gewicht dieser Arten betrug:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
8,57	7,84	8,31	8,93	8,70	8,45	8,58	8,70	8,46.

Das Resultat der Analysen, die mit je zehn Grammen der einzelnen Substanzen angestellt wurden, war folgendes:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Chlorsilber	0,016	0,019	0,019	0,014	0,010	0,009	—	—	—
Kupferoxyd	10,965	10,658	12,336	12,249	10,298	7,820	12,164	11,605	11,708
Eisenoxyd	0,169	0,582	0,002	0,032	0,028	0,060	0,183	0,014	0,633
Nickeloxydul	1,458	1,206	0,151	0,173	0,091	0,084	0,233	0,269	0,059
Kobaltoxydul	0,056	0,140	Spur	Spur	—	—	—	—	—
schwefels. Baryt	0,077	0,357	—	—	—	—	—	—	—
Zinkoxyd	—	—	—	—	2,189	4,466	0,225	0,045	0,345
schwefels. Bleioxyd	—	—	—	—	—	—	—	0,857	—

oder in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Silber	0,12	0,14	0,14	0,585	0,07	0,07	—	—	—
Kupfer	87,54	85,09	98,49	97,79	82,21	62,49	97,12	92,65	93,48
Eisen	1,17	4,08	0,01	0,21	0,19	0,40	1,28	0,10	4,43
Nickel	11,48	9,49	1,19	1,35	0,71	0,74	1,84	2,11	0,46
Kobalt	0,44	1,16	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel	0,10	0,49	—	—	17,56	35,84	0,30	0,06	0,47
Zink	—	—	—	—	—	—	—	5,75	—
Blei	—	—	—	—	—	—	—	—	—

In Bezug auf diese Legirungen ist zu bemerken, dass sich die rothen Sorten durch einen Gehalt an Nickel und Kobalt auszeichnen; Zinn, das doch stets einen Bestandtheil des käuflichen Kupfers und der Scheidemünze ausmacht, findet sich in den chinesischen Kupfersorten nicht. Die Menge des Eisens der Sorten II und IX ist nicht unbedeutend; Silber findet sich in den meisten derselben in geringer Quantität. Die gelben Sorten enthalten Zink, die weissen Arten kann man unterscheiden als

No. I Nickel-Kupfer und No. II Nickel-Eisen-Kupfer. Vorzüglich aber muss ich auf die Gegenwart des Schwefels aufmerksam machen, der als Sulfuret vorkommt; mit welchem Metall verbunden, ist unmöglich zu bestimmen.

XLII.

Notizen.

1. ***Reinigung des Leuchtgases.*** Herr Mallet schlägt vor, den kaustischen Kalk, welcher in den Reinigungsapparaten der Steinkohlengasfabriken angewendet wird, mit einem Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Bleiglätte zu vertauschen. Die Ammoniaksalze zersetzen sich mit dem schwefelsauren Bleioxyd, bilden schwefelsaures Ammoniak und kohlensaures Bleioxyd, Schwefelblei und Cyanblei und Cyaneisenblei; die freie Schwefelwasserstoff- und Kohlensäure verbinden sich direct mit dem Bleioxyde. Reagirt das austretende Gas auf Lakmuspapier oder auf essigsaures Bleioxyd, so muss der Reinigungsapparat von Neuem gefüllt werden. Eine Vorsicht ist zu beachten: das Gas muss frei von Theer sein. Diess erreicht man durch das Hinüberleiten über mehrere Schichten von Coakstücken und Sägespänen. *(Compt. rend. XXVI, 540.)*

2. ***Darstellung des Chloroforms.*** Herr Pierloz-Feltmann zu Lüttich stellt das Chloroform mit gutem Erfolge dar, indem er 250 Grm. Chloräther, 125 Grm. Alkohol von 39° B. (0,8281 sp. G.), 2 Kilogr. trocknen Chlorkalk und 4 Kilogr. Wasser mischt und destillirt. Er erhält 90 Grm. Chloroform, deren Preis auf 2 Franken 15 Cent. (etwa 16 Silbergroschen, oder die Unze zu 6½ Silbergr.) zu stehen kommt. Das über dem Chloroform überstehende Wasser wird, da es Alkohol und Chloräther enthält, zu neuer Bereitung angewendet, zu der man auf 2 Kilogr. Chlorkalk dann nur noch die Hälfte Alkohol und Chloräther benutzt. *(Journ. de Chim. méd. 1848. Juin.)*

3. ***Jod in der Jungermannia albicans.*** Herr Van der Marck zu Ludenscheid bemerkte bei diesem Moose einen eigenthümlichen Jodgeruch, welcher zugleich an Chlor und Brom

erinnerte. Er sammelte etwa vier Unzen der Pflanze, reinigte und wusch sie sorgfältig, befeuchtete sie mit kaustischem Natron und äscherte sie ein. Die Asche liess im alkoholischen Auszug, durch Vermischen mit Stärke und Salpetersäure und mit salpetersaurem Silberoxyd, leicht die Gegenwart des Jods erkennen. Brom konnte nicht nachgewiesen werden.

(Journ. de Chim. méd. 1848. Juin, 310.)

4. ***Unterscheidung des Lithions von Strontian.*** Chapman benutzt hierzu die Erfahrung von Plattner, dass die rothe Farbe des Strontians vor dem Löthrohre durch Beimischung von Chlorbaryum vernichtet wird. Bei dem Lithion ist diess nicht der Fall. Bei der Prüfung schmilzt man etwas Chlorbaryum am Platindraht, setzt den zu prüfenden Stoff demselben zu und behandelt das Gemenge mit der innern Löthrohrflamme. Bei Lithion bleibt die rothe Farbe, bei Strontian verschwindet sie. Im Lepidolith und Spodumen konnte hierdurch Lithion entdeckt werden. *(Chem. Gaz. 1848, p. 188.)*

5. ***Verunreinigung des Chinoïdins mit Kupfer.*** Blei bemerkte, dass in dem Chinoïdin mitunter kleine Blättchen metallischen Kupfers enthalten sind. Die Lösung desselben in Alkohol zeigte sich kupferfrei. (Arch. d. Pharm. LIV, S. 159.)

6. ***Harnstoff im Humor vitreus.*** Millon fand im *Humor vitreus* des Rinds, Menschen und Hundes eine nachweisbare Menge von Harnstoff. Berzelius erhielt aus 100 Th. der Flüssigkeit 1,63 Th. festen Rückstand. Dieser bestand meist aus Kochsalz, etwas Eiweiss und einer in Wasser löslichen Substanz. Millon fand, dass dieser trockne Rückstand 20—35 Procent Harnstoff enthalte. Auch der *Humor aqueus* enthält Harnstoff und Kochsalz. *(Compt. rend. XXVI, 121.)*

Wöhler hat diese Angabe geprüft und gefunden, dass 50 Kalbsaugen genug Harnstoff liefern, um ihn in der im Wasserbade abgedampften und mit Alkohol ausgezogenen Masse, deren Lösung wiederum zur Trockne abgedampft war, durch Salpetersäure erkennen zu lassen. Durch kohlensauren Baryt wurde der Harnstoff abgeschieden.

(Annalen d. Chem. u. Pharm. LXVI, S. 128.)

Aus der Flüssigkeit von 60 Kalbsaugen konnte ich gleichfalls eine hinreichende Quantität von Harnstoff erhalten, um ihn

in der Verbindung mit Salpetersäure mit Sicherheit erkennen zu können. Md.

7. *Zinkoxydweiss statt Bleiweiss.* Herr Lassaigne hat von Neuem auf dieses Ersatz-Mittel in der Malerei aufmerksam gemacht (s. Journ. dieses Bandes S. 122). In Folge dessen haben sich mehrere Personen gemeldet, welche diese Anwendung *zuerst* empfohlen hätten. Herr Dumay, Präsident der Academie *des sciences, Arts et Belles-Lettres* zu Dijon, theilt jetzt mit, dass diese Entdeckung Guyton de Morveau zuzuschreiben sei, welcher bereits 1782 in einer Abhandlung, in dem ersten Bande der Memoiren der Academie von Dijon, das Zinkoxyd statt des Bleiweisses empfohlen hat. In dieser theilt Guyton die Versuche mit, welche er angestellt hat, um die in der Malerei angewendeten Farben zu verbessern. Aus allen weissen Farben, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs widerstehen, hebt er namentlich drei hervor, den weinsteinsauren Kalk, das Zinn- und Zinkweiss. Vorzugsweise empfiehlt er das Zinkoxyd, welches, obwohl theurer als das Kremser Weiss, doch dadurch minder hoch zu stehen komme, dass es specifisch viel leichter sei. Von der Academie *d'architecture* zu Paris wurde Guyton's Vorschlag 1786 geprüft und gebilligt. Ein Oelbild von Hrn. v. Montepetit, mit dieser Farbe gemalt, unterstützte das günstige Urtheil. Guyton empfahl die Farbe namentlich aus Rücksicht auf die Gesundheit der Fabrikarbeiter und der Maler. In dieser Beziehung verdient sie ohne Zweifel, einer neuen Prüfung unterworfen zu werden. Wir erinnern hierbei an den Vorschlag von de Ruolz, das Antimonoxyd für das Bleiweiss anzuwenden. (Journ. XXXII, 33. Rousseau ibid. 62.)

(Compt. rend. XXVI, 361.)

8. *Reinheit des Chloroforms* von Alkohol erkennt man leicht nach Cattel durch Vermischen der Flüssigkeit mit einigen Krystallen von Chromsäure, oder mit etwas saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Wenn Alkohol zugegen, so wird die Säure nach einigen Minuten zu grünem Oxyde reducirt.

(Journ. d. Chim. méd. 1848, 257.)

XLIII.

Ueber die Löslichkeit der kohlensauren Salze der Erden und Metalloxyde in kohlensaurem Wasser.

Von

J. L. Lassaigne.

(Journ. de chim. méd. 1848, Juin, 312.)

Seit langer Zeit kennt man die Löslichkeit einer Anzahl neutraler, unlöslicher Carbonate in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, man hat aber bis jetzt nicht untersucht, in welchem Zustande der Sättigung die so gelösten Salze sich befinden. Diese Frage bietet mehrfaches Interesse dar, da sie eine grosse Anzahl sehr weit verbreiteter Carbonate betrifft, welche in mehreren Quellwässern aufgelöst gehalten sind.

1) *Kohlensaurer Kalk.* Die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in dem kohlensauren Wasser ist allgemein bekannt; in dieser Form führen die Wässer diese Verbindung mit sich, welche sie nun dem Organismus der Pflanzen oder der Thiere darbieten. Die freiwillige Ausfällung des kohlensauren Salzes bei Berührung mit der Luft ist die Ursache der Absätze, welche diese Wässer bilden, und der Incrustationen, welche oft in so grosser Masse die Körper überziehen, über die jene Wässer fortfliessen. — Wir wissen indessen noch nicht, in welchem Maasse der kohlensaure Kalk im kohlensauren Wasser löslich ist, und in welchem Sättigungszustande das Salz sich darin befindet.

Einige Schriftsteller beschränken sich darauf, anzugeben, dass beim Verdampfen der Säure sich kleine mikroskopische Krystalle absetzen (Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Ausgabe, B. 3, S. 415). Nach Thomson *(A System of Chemistry, 7. Ed., T. 2, p. 511)* kann das kohlensaure Wasser $\frac{1}{1500}$ lösen.

Um genau die Löslichkeit des kohlensauren Salzes zu bestimmen, wurde eine Lösung der Kohlensäure in Wasser bei $+10^{\circ}$ und 0,755 Mm. B. gemacht, indem das Wasser mit dem überschüssigen Gase geschüttelt wurde; mit diesem Wasser wurde auf das Feinste gepulverte reine Kreide zwölf Stunden in Berührung gelassen.

Die Lösung, welche ihr gleiches Volumen an Kohlensäure enthielt, wurde filtrirt und untersucht. Sie röthete schwach Lakmuspapier, grünte nach Einwirkung einiger Stunden den Veilchensirup. Mit Kali gesättigt, trübte sich die Flüssigkeit und liess weisse Flocken von gewässertem kohlensaurem Kalk fallen, welche bald ihr Volumen verloren, sich entwässerten und in ein weisses, sehr zerreibliches Pulver verwandelten. Ammoniak wirkt auf dieselbe Weise; der Einwirkung der Wärme unterworfen, trübt sich die Flüssigkeit in dem Maasse, wie sich die Kohlensäure entwickelt. Der kohlensaure Kalk setzt sich an den Wänden des Gefässes fest.

400 Cb. C. der Flüssigkeit, in einer Platinschale eingedampft und bei + 120° C. getrocknet, gaben 0,352 Grm. Rückstand. Darin sind enthalten 0,153 Grm. Kohlensäure oder, bei 0° und 760 Mm. gemessen, 77,2 Cb. C. Die 400 Cb. C. Wasser enthielten 400 Cb. C. Gas im freien Zustande, bei + 10° und 760 Mm. gemessen; diese würden bei 0° einnehmen 385,5 Cb. C. Es steht also die im Kalk zurückgehaltene Kohlensäure zu der, in welcher das Salz gelöst war, im Verhältniss von 77,2 : 385,5 oder wie 1 : 5. Es scheint also, als ob die Formel des gelösten Salzes sein müsste: Ca O, $6CO_2$.

Ein zweiter Versuch gab dasselbe Resultat. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass diess die Lösung ist, in welcher sich der kohlensaure Kalk in den meisten Quellen findet.

Die Löslichkeit des kohlensauren Kalks im kohlensauren Wasser schwankt mit der Temperatur. Bei 0° löste dieselbe Flüssigkeit 0,00070 ihres Gewichts oder $\frac{1}{1428}$ an neutralem kohlensaurem Kalk, während bei + 10° sich lösten 0,00088 oder $\frac{1}{1136}$.

2) *Kohlensaurer Baryt.* Die Löslichkeit des kohlensauren Baryts ist auf dieselbe Weise geprüft worden wie die des Kalksalzes, und zwar bei + 10° C. Auch hier zeigte sich, dass das lösliche Product ein sechsfach-saures Salz war.

500° Cb. C. des kohlensauren, bei + 10° gesättigten Wassers lösten in 12 Stunden 0,850 Grm. kohlensauren Baryt. Die in den 500 Cb. C. enthaltenen 481 Cb. C. Kohlensäure wiegen 0,952 Grm. Diese verhalten sich zu der in dem kohlensauren Baryt enthaltenen Kohlensäure 0,189 nahe wie 5 : 1. Die Löslichkeit des kohlensauren Baryts beträgt im kohlensauren Wasser $\frac{1}{388}$ *oder* 0,0027.

3) *Der kohlensaure Strontian* löst sich in kohlensaurem Wasser von 10° C. zu 0,0012 auf. Die Lösung stellt das sechsfachsaure Salz dar.

4) *Das kohlensaure Manganoxydul.* Das erwähnte Wasser löst von diesem 0,0004. Die Säure im Wasser verhält sich zu der im Salze wie 1,9798 : 1, so dass die Lösung das dreifachkohlensaure Salz darstellt.

5) *Das kohlensaure Silberoxyd* löst sich im gesättigten kohlensauren Wasser von + 10° C. zu $\frac{1}{961}$.

6) *Das kohlensaure Zinkoxyd* zu $\frac{1}{1428}$.

7) *Das kohlensaure Kupferoxydhydrat* zu $\frac{1}{3333}$.

8) *Das kohlensaure Bleioxyd* ist am allerwenigsten löslich unter den von mir untersuchten Metalloxydsalzen, nämlich nur zu $\frac{1}{7144}$. Diese geringe Löslichkeit erklärt es, wie ein langes Verweilen des Wassers in bleiernen Behältern und Leitungsröhren den ökonomischen Gebrauch desselben nicht beeinträchtigt. Wenn sich jedoch durch den Einfluss der Kohlensäure der Luft wirklich diess Salz gebildet hat, so wird es durch die Gegenwart der schwefelsauren Salze in dem Wasser bald zerlegt.

XLIV.

Mittel, in dem schwefelsauren Chinin die Gegenwart des schwefelsauren Cinchonins zu entdecken.

Bei dieser betrüglichen Vermischung pflegt man das Cinchoninsalz in die Mitte der Flaschen zu bringen, welche das Chininsalz enthalten. Um den Betrug zu entdecken, schreibt O. Henry folgendes Verfahren vor: Das verdächtige Chininsalz wird zu 20—30 Grammen in schwach gesäuertem Wasser gelöst und die Lösung in einen Ueberschuss von kaustischem Natron gegossen. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit Essigsäure in der Wärme neutralisirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden auf feine Leinwand gebracht und ausgepresst. Die klare hindurchgehende Flüssigkeit wird auf die Hälfte eingedampft.

Die sich dabei abscheidenden Krystalle werden auf dieselbe Weise behandelt. Die Mutterlauge wird durch kaustische Natronlauge zerlegt, der ausgewaschene Niederschlag mit Aether oder Alkohol in der Kälte behandelt. Den Rückstand kocht man mit rectificirtem Weingeist zweimal aus und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird aus kleinen Krystallen des Cinchonins gebildet, dessen Gewicht man bestimmen kann. Wäre anstatt des schwefelsauren Cinchonins die Verfälschung mit Cinchonin geschehen, so würde das Präparat sich nicht in 10 Theilen siedenden (schwach angesäuerten) Wassers lösen.

(J. d. Chim. méd. 1848, 258.)

XLV.

Ueber den Kohlensäure-Gehalt des Harns und der Milch.

Von

B. F. Marchand.

Die Gegenwart der freien Kohlensäure im Harn ist von Proust angegeben worden*), welcher sagt, dass man dieselbe häufig im Urin antreffe. „Beim Harnen scheiden wir diese, durch die Verdauung gebildete Säure gänzlich aus.“ Es lässt sich kaum zweifeln, dass Proust die Säure durch Kochen des Urins abgeschieden habe, so dass es ungewiss ist, ob sie nicht durch Zersetzung des Harnstoffs gebildet sein könnte. Aus diesem Grunde glaubte Berzelius auch keine Kohlensäure im Harne annehmen zu dürfen**). A. Vogel wies jedoch den Kohlensäure-Gehalt des frischen Urins mit Sicherheit nach, indem er den Urin in einem Kolben, dessen Gasleitungsrohr in Kalkwasser tauchte, unter die Glocke der Luftpumpe brachte, welche er evacuirte. Blasen entwichen aus dem Urin, welche das Kalkwasser trübten. In

---

*) *Annales de Chimie, T. XXXVI, 259;* daraus in Scherer's Allg. Journal der Chemie, VII, S.10.

**) *Schweigger's* Journal, XI, 265.

frischer Milch und Galle fand Vogel zweifelhafte Spuren von Kohlensäure, sehr bedeutende Mengen jedoch im Blute*).

Früher schon hatte Alexander Marcet diesen Versuch mit gleichem Erfolge angestellt, wogegen Berzelius ihn nur mit negativem Ergebniss ausführte. Als er nämlich den Harn mit Baumöl bedeckte und dadurch das Schäumen desselben verhinderte, so erhielt er keine Trübung des vorgeschlagenen Kalkwassers **), so dass er daraus schloss, die Trübung sei früher nur durch mechanisch übergerissenen Harn entstanden.

Die Angabe Vogel's ist daher nicht sonderlich beachtet worden, und fast alle späteren Schriftsteller geben an, die Kohlensäure komme höchstens als Seltenheit im Harne vor. Lehmann***) läugnet sie im normalen Harne vollständig; Wöhler****) fand sie nach dem Genuss kohlensäurehaltender Getränke nicht vermehrt im Urin, wie Brande es in einem wiederholt angestellten Versuche gesehen zu haben berichtet †). Marcet††) fand die Angabe von Brande nicht bestätigt und hält den Uebergang der Kohlensäure aus dem Magen in den Urin für sehr unwahrscheinlich. Marcet fand jedoch selbst zuweilen Kohlensäure im Harn, durch die Luftpumpe zu entwickeln, zu anderen Zeiten nicht, ohne dass er die Ursache davon hätte angeben können. Wöhler fand, wie aus seinen Versuchen hervorgeht, in einem jeden von ihm untersuchten Urin Kohlensäure; die Quantität konnte er nicht bestimmen, da er überhaupt nur die Menge der im Urin enthaltenen Luft aus dem Urin austrieb, indem er ihn in das Torricelli'sche Vacuum brachte. Wöhler fügt hinzu, er glaube, der Urin werde nicht mehr Kohlensäure enthalten als das Blut; eine jede grössere Menge von Kohlensäure, welche in den Körper gebracht werde, dünste wahrscheinlich durch die Lungen ab.

Bei der Menge freier Kohlensäure, welche in dem Blute enthalten ist, das sein Wasser zum Theil in den Nieren abscheidet,

*) Ueber die Existenz der Kohlensäure im Urin und im Blute, ibid. S. 399.

**) Lehrbuch, Bd. 9, S. 433. Vierte Auflage.

***) Wagner's Handwörterbuch, II, 6.

****) Tiedemann und Treviranus's Zeitschrift, I, 301.

†) Gilb. Annalen, L, S. 190.

††) Steinkrankheiten, S. 145.

müsste es sehr überraschen, wenn dieses ganz frei von Kohlensäure austreten sollte. So lange der Harn nicht alkalisch reagirt, muss die Säure darin im freien Zustande bleiben. Da in einem jeden Thiere das Blut kohlensaure Alkalien enthält, welche in den Harn übergehen, so muss die Kohlensäure, bei saurer Beschaffenheit desselben, nothwendig darin sich finden.

Ich prüfte den Harn in dieser Beziehung auf folgende einfache Weise: Der Harn wurde, unmittelbar nachdem er gelassen war, in eine hohe Flasche gebracht, die zur Hälfte damit angefüllt wurde. Ein Kork, durch den zwei Glasröhren gingen, verschloss die Flasche. Die eine gerade Glasröhre taucht etwas unter das Niveau des Harns in der Flasche und reicht über den Hals derselben etwa 4—5 Zoll hoch heraus. Die zweite ist doppelt rechtwinklig gebogen; sie ist die Gasentbindungsröhre und taucht in eine mit Barytwasser gefüllte Flasche *). Diese ist gleichfalls mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Durchbohrung jene Röhre geht; eine zweite, gleichfalls doppelt rechtwinklig gebogene Röhre geht durch die zweite Durchbohrung und taucht in eine zweite Barytwasserflasche bis auf den Boden. Diese Flasche ist endlich auf dieselbe Weise verschlossen; die Ableitungsröhre taucht jedoch nicht mehr in Barytwasser, sondern mündet in die Luft.

Wird der Apparat unter die Campane der Luftpumpe gebracht und diese langsam entleert, so steigt der Harn in der Steigröhre der Flasche in die Höhe, zugleich entweicht Luft aus der Entbindungsröhre durch die Barytlösungen. Enthält jene Kohlensäure, so trübt sich die fast klare Flüssigkeit. Wird die Luft in die Campane hineingelassen, so steigt das Barytwasser nicht in den Harn, da die Luft durch das Steigrohr eintreten kann. Ich habe den Versuch auf diese Weise mehr als zwanzig Mal angestellt; der Harn der verschiedensten Personen enthielt, sowie er nur sauer reagirte, freie Kohlensäure.

Ich habe Morgenharn, Abendharn untersucht, den unmittelbar nach einem halbstündigen Flussbade gelassenen, welcher

*) Barytwasser ist dem Kalkwasser vorzuziehen; es reagirt entschieden und augenblicklich sichtbar. Ohne Zweifel ist nur durch die Anwendung des Kalkwassers bei manchen frühern Versuchen der Erfolg ein negativer gewesen.

sehr wässrig war und ein spec. Gew. von 1,0045 zeigte; immer fand die Kohlensäure-Entwickelung statt *).

Es schien mir von Interesse, die Menge der gasförmigen Säure wenigstens annähernd zu bestimmen.

Es wurde Harn (12 Uhr Morgens, nachdem nur Kuhmilch und Brod an dem Tage genossen war) 330 Grm. von 1,013 spec. Gew. auf die angegebene Weise behandelt.

Da der Harn noch warm unter die Luftpumpe kam, so war die Gasentwickelung sehr reichlich und es konnte keine bedeutende Menge von Kohlensäure im Urin zurückgeblieben sein. Der kohlensaure Baryt wurde in schwefelsauren Baryt verwandelt und dem Gewichte nach bestimmt.

Er betrug 0,214 Grm., entsprechend 0,0403 Grm. Kohlensäure oder 20 Cb. C.

Nach 6 Stunden, einige Zeit nach dem Mittagsbrod, welches aus Bouillon, Braten und Gemüse bestand, gaben 495 Grm. Harn von 1,014 spec. Gew. 0,359 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,0677 Grm. Kohlensäure, entsprechend 34,1 Cb. C.

Der Harn eines 15monatlichen Kindes gab gleichfalls eine bemerkbare Kohlensäure-Entwickelung.

Vollständiger lässt sich die Kohlensäure aus der Flüssigkeit austreiben und quantitativ bestimmen, wenn man den Harn in einen Glaskolben bringt, der luftdicht mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist. Durch die eine Oeffnung geht luftdicht eine Steigröhre, welche in den Harn eintaucht und auf der anderen Seite in eine feine, leicht zuschmelzbare Spitze ausgezogen ist. Durch die zweite Oeffnung geht eine doppelt gebogene Röhre, welche in eine leere Flasche durch einen luftdicht schliessenden Kork reicht; aus dieser geht durch denselben Kork eine zweite Röhre, die in eine ähnlich vorgerichtete, mit Barytwasser gefüllte Flasche reicht, an welche eine zweite und dritte Barytwasserflasche gebracht ist. Die letzte steht mit einer Luftpumpe in Verbindung. Ist der Apparat in allen seinen Theilen luftdicht zusammengesetzt, so wird der Harn durch ein Wasserbad bis auf 50—60° C. erwärmt und nun die Luftpumpe langsam in Bewegung gesetzt.

*) Um sicher zu sein, dass kein Uebersprizen stattfand, welches man ohnediess hätte leicht wahrnehmen müssen, bedeckte ich den Harn mit Oel, ohne dadurch die Kohlensäure-Entwickelung zu mindern.

Bald beginnt die Flüssigkeit auf das Stärkste zu kochen und in die leere Flasche als Vorlage überzudestilliren; die Barytlösungen trüben sich; wenn das Kochen eine halbe bis drei Viertel Stunde gedauert hat, so bricht man die Spitze der ersten Steigröhre ab und zieht noch einige Male Luft durch den Apparat, die man zum Ueberfluss von ihrer Kohlensäure befreien kann. Der kohlensaure Baryt wird gewogen, oder, wie angegeben, in schwefelsauren Baryt verwandelt und aus seinem Gewichte die Kohlensäure berechnet.

326 Grm. Harn von 1,012 spec. Gew. gaben 0,286 Grm. schwefelsauren Baryt oder 32 Cb. C. Kohlensäure.

225 Grm. Harn von 1,017 spec. Gew. gaben 0,205 Grm. schwefelsauren Baryt oder 23 Cb. C. Kohlensäure.

Als der Harn untersucht wurde, nachdem eine grosse Menge künstlichen Selterser-Wassers getrunken war, konnte keine beträchtliche Kohlensäure-Entwickelung wahrgenommen werden. Sie betrug in zwei Versuchen auf 200 Cb. C. Harn 21 Cb. C. und auf 255 Cb. C. 26 Cb. C. Kohlensäure.

Diese Erfahrung stimmt mit der von Wöhler überein.

Die Kohlensäure ist nicht die einzige Gasart im Harn. Man kann sich leicht überzeugen, dass auch die Elemente der atmosphärischen Luft darin sich befinden. Ihre Quantität ist höchst unbedeutend, so dass genaue Bestimmungen nicht gut auszuführen sind.

In einer frischen Bauchwassersuchtflüssigkeit konnte ich keine Kohlensäure entdecken, obwohl Harnstoff in derselben reichlich vorhanden war.

Dagegen findet man constant Kohlensäure in frischer Milch. Diese wurde unmittelbar in das Gefäss hineingemolken, in welchem der Versuch angestellt wurde. Sie gab unter der Luftpumpe wenig, aber deutliche Kohlensäure-Entwickelung und stärkere beim Erhitzen bis zum Sieden. Die Milch reagirte dabei alkalisch, so dass die Kohlensäure entweder als saures kohlensaures Salz, oder von phosphorsaurem Alkali absorbirt gehalten, darin enthalten war.

Frische Rindsgalle gab schwache, aber deutliche Zeichen der Gegenwart von Kohlensäure.

XLVI.

Ueber eine Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser.

Von

Döpping.

(Bull. scient. de l'Acad. de St. Pét.)

Leitet man schwefligsaures Gas, welches zur Entfernung aller Schwefelsäure durch Wasser gegangen ist, in eine Flasche mit reinem Wasser, die durch Umgeben mit Eis kalt gehalten wird, so scheidet sich, wenn das Wasser eine reichliche Menge der schwefligen Säure aufgenommen hat, ein krystallinischer Körper aus.

Einige Grade über dem Schmelzpunct des Eises lösen sich die Krystalle wieder in der darüber stehenden Flüssigkeit auf. Bringt man dann die klare Lösung in eine Temperatur, die einige Grade unter dem Gefrierpuncte des Wassers liegt, so bilden sich die Krystalle von Neuem, und zwar in Massen, die aus zusammengehäuften Würfeln bestehen. Diese Krystalle lassen sich bei — 3° C. von der darüberstehenden Flüssigkeit trennen, zwischen Papier trocknen und in einer trocknen Flasche aufbewahren. Zwischen — 1° C. bis — 2,6° fangen sie an feucht zu werden und schmelzen dann unter Entwickelung von schwefliger Säure. Versucht man sie bei — 5° C. unter einer Glocke über Schwefelsäure zu trocknen, so werden sie zersetzt, indem das Wasser nach und nach von der Schwefelsäure aufgenommen wird und schweflige Säure entweicht.

Um die Gewichtsmengen des Wassers und der schwefligen Säure in diesen würfelförmigen Krystallen auszumitteln, habe ich dieselben bei einer Temperatur von — 3° bis — 4° C. durch einen Trichter von der Flüssigkeit getrennt und, nachdem die letztere möglichst abgelaufen war, durch wiederholtes Pressen zwischen weissem Druckpapier möglichst getrocknet. Das Abwägen der so getrockneten Krystalle geschah in einem geschlossenen Rohr bei einer Temperatur, die 0° nicht überstieg; sie wurden dann mit starkem Chlorwasser im Ueberschuss übergossen und die Lösung einige Zeit digerirt. Durch Chlorbaryum wurde die gebildete Schwefelsäure gefällt.

2,157 Grm. der zwischen Druckpapier gepressten Krystalle gaben 1,888 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,424 Grm., auf gleiche Weise getrocknet, gaben 1,330 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,635 Grm. zwischen Papier getrockneter und etwa 10 Tage in einer verschlossenen Flasche bei — 3° bis — 4° C. aufbewahrter Krystalle gaben 1,477 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen bestehen die Krystalle darnach aus:

	1.	2.	3.
Ṡ	76,02	79,16	76,82
Ḣ	23,98	20,84	23,18.

Auf ein Aequivalent wasserfreier schwefliger Säure (H = 1) 32,15 kommen nach:

1.	2.	3.	
10,14	8,46	9,73	Wasser.

Diese Grössen entsprechen 1 Aeq. Wasser = 9,01 so genau, dass man nicht in Zweifel sein kann, es bestehe die beschriebene Verbindung aus gleichen Aequivalenten Wasser und schwefliger Säure.

Es scheint jedoch noch eine andere Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser zu bestehen. Setzt man nämlich die Flüssigkeit, aus der sich das oben erwähnte Hydrat abgeschieden hat, einer Temperatur von — 6° bis — 7° C. aus, so erstarrt dieselbe zu einem Haufwerk von Krystallen, die eine blättrige Form zu haben scheinen. Nähert sich die Temperatur wieder mehr dem Nullpuncte, so lösen sich dieselben wieder allmählig auf, und bei — 2° C. ist Alles wieder flüssig; eine Erscheinung, welche bei der vorigen Verbindung nicht stattfindet. — Die während der Zeit eingetretene gelinde Witterung erlaubte mir nicht, diese Verbindung weiter zu studiren, eben so wenig die schon von De la Rive beschriebene Verbindung von Wasser und schwefliger Säure welche man erhält, wenn man feuchtes schwefligsaures Gas durch ein gut abgekühltes Gefäss streichen lässt. Diese Verbindung soll auf 4 Theile Wasser 1 Theil schweflige Säure enthalten, was, in Aequivalenten ausgedrückt, 1 Aequivalent schweflige Säure und 14 Aequivalente Wasser beträgt, eine Angabe, welche einer nochmaligen Untersuchung bedarf.

XLVII.

Ueber einige Verbindungen und über das Atomgewicht des Molybdäns.

Von

L. Svanberg und *H. Struve.*

(Aus den Abhandlungen der königlichen Academie der Wissenschaften zu Stockholm für's Jahr 1848.)

Einleitung.

In älteren Zeiten wurden mit dem Namen Molybdena alle die verschiedenen in der Natur vorkommenden Mineralien bezeichnet, die einen Bleiglanz hatten und abfärbten. So umfasste dieser Name nicht allein alle bleihaltigen Mineralien, sondern auch andere, von diesen sehr abweichende, wie Graphit, Molybdänglanz und Braunstein. Indem die Wissenschaft sich erweiterte, wurden auch diese Mineralien genauer studirt und dadurch bestimmt von einander getrennt; aber erst durch die Arbeiten von Cronstedt wurde in der Mineralogie der Graphit vom Molybdänglanz von einander als ungleiche, wenn gleich nahe verwandte Mineralien gesondert. Lange waren aber die Ansichten über diese Mineralien getheilt, und Viele behaupteten, dass sie von gleicher Natur seien, gestützt auf das gleiche Verhalten zum Feuer, sich zu verflüchtigen, und auf die Uebereinstimmung des äusseren Habitus. Diese Frage konnte natürlich nicht blos auf naturhistorischem Wege entschieden werden, und deswegen blieb sie so lange zweifelhaft, bis die Chemie einen Fortschritt that, oder mit anderen Worten, bis man einsah, dass man durch die blosse Untersuchung auf trocknem Wege nicht alle Fragen richtig deuten konnte. —

Scheele*), — den man mit Recht den Gründer der Chemie auf nassem Wege nennen kann und der uns lehrte, was für Schlüsse man aus den erhaltenen Verbindungen ziehen konnte, — war es vorbehalten, in einer Abhandlung, die er der königlichen Academie der Wissenschaften in Stockholm im Jahre 1778 vorlegte, die Unterschiede zwischen Graphit und Molybdänglanz festzustellen, indem er einen eigenthümlichen Metallkalk entdeckte. Dieser Metallkalk, so von Scheele nach der damaligen Sprache der Chemie bezeichnet, sollte sich vorfinden und charakterisiren den Molybdänglanz. Scheele stellte sich die Molybdänerde (*molybdenjerd*) durch Behandlung des Minerals mit Salpetersäure dar und zeigte, dass die Erde die Eigenschaften einer Säure hätte. Sie vereinigt sich mit Kali zu einem in kleinen Krystallen anschiessenden Salze, welches, wenn man es mit Pottasche behandelt, Kohlensäure austreibt und das neutrale Salz erzeugt. Eben so vereinigt sich der Kalk mit flüchtigem Alkali und hinterlässt, wenn man diese Verbindung erhitzt, ein graues Pulver, indem das Alkali sich verflüchtigt. Scheele zeigte, dass die Säure flüchtig sei, dass sie mit Schwefelsäure und Salzsäure leicht lösliche Verbindungen eingehe und dass diese Lösungen leicht eine blaue Farbe annehmen, sowohl wenn man die Lösungen sich selbst überlässt, als auch wenn man sie in Berührung mit Metallen bringt. Diese blaue Farbe verschwindet wieder durch Zusatz von etwas Salpetersäure, und hierdurch erklärte Scheele die Erscheinung der blauen Farbe als eine Reduction, oder, wie er sich ausdrückt: dieses beruhe auf dem Umstande, dass der Molybdänkalk gerne Phlogiston aufnehme. Scheele zeigte, dass der Molybdänkalk, welchen man erhält durch Verpuffen des Minerals mit Salpeter und nachheriges Ausfällen mit einer Säure, sich verschieden von der reinen Säure verhalte, und zeigte, dass dieses vom Zurückhalten einer kleinen Menge Alkali herrühre. Zuletzt giebt dieser Chemiker noch an, dass das Mineral Molybdän bestehe aus einer neuen Metallsäure, die durch Schwefel mineralisirt sei. —

Nach Scheele traten andere Chemiker auf, doch diese erweiterten nur sehr wenig unsere Kenntnisse vom neuen Körper,

*) *Kongl. Vet. Akad Handlingar för 1778, S. 247.*

sondern beschäftigten sich vorzüglich nur mit der Bestätigung der von Scheele gemachten Entdeckungen. Pelletier*) war unter diesen der Erste im Jahre 1785. Er konnte nicht die Natur des Graphits, mit welchem Minerale er auch arbeitete, erklären, zeigte aber, dass er seinen Eigenschaften nach ganz bestimmt vom Molybdänglanz zu trennen sei. Pelletier stellte sich den Molybdänkalk durch Röstung dar und zog aus seinen Versuchen den Schlusssatz, dass das Mineral eine Verbindung von einem Metall mit Schwefel sei. Auch war er der Erste, welcher das Molybdän in metallischem Zustande und einige Legirungen desselben mit Kupfer, Eisen, Silber darzustellen versuchte. Ilsemann**) arbeitete mit demselben Gegenstande im Jahre 1787 und widersprach den Angaben der früheren Chemiker über die Flüchtigkeit der Molybdänsäure, über den Gehalt an Schwefel im Minerale. Dieses veranlasste Pelletier***), zu diesem Gegenstande noch einmal zurückzukehren und so seine früheren Thatsachen zu bekräftigen.

Heger****) beschäftigte sich auch zu derselben Zeit mit diesem Körper, er stellte die Vereinigung der Molybdänsäure mit Kali und Natron dar und gab an, dass ein Theil des Kalisalzes in kleinen farblosen, sechsseitig zugespitzten Krystallen erhalten werden könnte, während aber der grösste Theil von plattgedrückten Blättern ausgemacht würde; er meinte, im Widerspruch mit den Angaben früherer Chemiker, dass man durch Ausfällung mit Salpetersäure aus dem Kalisalze eine reine Säure darstellen könnte. — Ruprecht†) arbeitete 1790 mit Molybdän, ohne aber auch nur im geringsten unsere Kenntnisse zu erweitern. —

Während dieser Zeit vom Jahre 1788 bis 1792 veröffentlichte Hjelm††) seine Versuche über Molybdän, welche die Reduction

---

*) *Observations sur la physique, sur l'histoire naturelle etc., par Rozier, Mongez et de la Metherie, Paris 1785. Tom. XXVII, p. 343 et 434.*

**) Crell's chemische Annalen 1787. Bd. I, S. 407.

***) *Observations sur la physique etc. par Rozier etc. 1789. Tom. XXXIV, p. 127.*

****) Crell's chemische Annalen 1787. Bd. II, S. 21 u. 124.

†) Crell's chemische Annalen 1790. Bd. I, S. 483; Bd. II, S. 3.

††) *Kongl. Vet. Acad. Handlingar för åren 1788, Sid 280; 1789, Sid 131, 241; 1790, Sid 50, 81; 1791, Sid 65, 213; 1792, Sid 115.*

der Säure und die Erhaltung eines geschmolzenen Metallregulus, so wie dessen Legirungen mit anderen Metallen zum Gegenstande der Arbeit hatte. Zugleich aber beschreibt er das Verhalten der Säure zu mehreren Metalloxyden.

Hjelm's Reductionsversuche legten für die Chemiker die metallische Natur des Molybdäns dar, und man kann von diesen Versuchen sagen, dass sie die letzten waren, die man über diesen Körper nach der phlogistischen Theorie anstellte, um sich zu überzeugen, dass ein neues Metall selbstständig oder nicht sei. Die Leichtigkeit der Reduction der Molybdänsäure, das Zusammenschmelzen des erhaltenen Metalls zu einer Kugel, der Metallglanz, das eigenthümliche Gewicht und Sprödheit, eben so die Eigenschaften der Legirungen machten die Gegenstände der Arbeiten aus. Man kann hieraus recht einsehen, wie langsam der von Scheele vorgeschriebene Weg zu chemischen Untersuchungen allgemein angenommen wurde. Scheele lehrte uns den nassen Weg bei Untersuchungen einschlagen, die Metalle in einen löslichen Zustand zu versetzen und durch die Erscheinungen, die hierbei sich zeigen, das chemische Verhalten des Körpers zu erforschen und zu bestimmen. —

Richter*) fesselte im Jahre 1799 seine Aufmerksamkeit vorzüglich auf die blaue Verbindung des Molybdäns und zeigte, dass sie sich am leichtesten durch die Einwirkung von Zinn auf eine Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure hervorbringen liess. Er stellte die Verbindungen der Molybdänsäure mit Bleioxyd und Silberoxyd dar, erkannte ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und ihre Leichtlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure. Ausserdem gab er an das Neutralitäts-Verhältniss der Molybdänsäure zur Talkerde und zur Salzsäure und bereitete hierdurch die Untersuchungen, welche man später auf quantitativem Wege ausführen sollte, vor.

So hatten nun ungefähr $\frac{1}{4}$ Jahrhundert hindurch sich verschiedene Chemiker mit diesem neuen Metall beschäftigt, und doch kannte man am Ende dieser Zeit wenig mehr als das, was der Entdecker des Metalls gelehrt hatte. Mit Freuden wurde deswegen ein neuer Beitrag zur näheren Kenntniss dieses Me-

*) Richter, über die neuen Gegenstände der Chemie, I. Stück, S. 61; II. St., S. 97; X. St., S. 86.

talls von Buchholz*) entgegengenommen. Dieser Chemiker schreibt zur Darstellung der Molybdänsäure dieselbe Methode vor, die Hjelm benutzte, ohne dass er, wie es scheint, Kenntniss von Hjelm's Methode hatte; er giebt auch zugleich an, dass die Säure rein und frei von Alkali zu erhalten sei, wenn man das Natronsalz mit Salpetersäure behandelt. Zwei Jahre später veröffentlichte Buchholz eine ausführlichere Arbeit**) über Molybdän, in welcher er vorzüglich sein Augenmerk auf die verschiedenen Oxydationsstufen, und wie viele es derselben giebt, richtete. Er nimmt 6 Oxyde an, kann aber nicht gute Methoden angeben, um sie rein darzustellen. Buchholz analysirte auch die Molybdänsäure und den Molybdänglanz mit ziemlicher Genauigkeit. Eben so beschreibt er eine höhere Schwefelungsstufe als die des Molybdänglanzes, hat aber über die eigentliche Natur dieser Verbindung keinen richtigen Begriff, er kannte ihre Löslichkeit in kaustischen Alkalien und in Schwefelalkalien. Hier sehen wir, wie ein Mann der Wissenschaft einen neuen Weg im Experimentiren eröffnet, um dadurch bis in die kleinsten Einzelheiten hinein alle Erscheinungen zu erklären.

Die Natur des Molybdäns als Metall war nun bestimmt, und nun fehlte ein Mann, der uns aus dem Labyrinthe von farblosen, blauen, grauen, gelben, braunen, rothen Verbindungen, welche Buchholz unter verschiedenen Umständen erzeugt hatte, herausführen sollte. Der Eingang zu diesem Labyrinthe war gefesselt an die Theorie, welche unter dem Namen „Theorie von den bestimmten chemischen Proportionen" Berzelius's Namen einer späten Nachwelt überführen wird. Durch Versuche, die Berzelius***) im Jahre 1818 anstellte, zeigte er, dass das Molybdän eine bestimmte Quantität Sauerstoff nöthig hätte, um die Molybdänsäure zu bilden, und durch die Analyse des neutralen molybdänsauren Bleioxyds — zu welchem Gegenstande wir im dritten Theil unserer Arbeit zurückkommen — ermittelte Berzelius die Zahl, die das Atomgewicht des Molybdäns repräsenturte, unter Annahme des Atomgewichts des Sauerstoffs gleich 100. —

*) Scherer's Journal der Chem. 1802. Bd. IX, S. 485.

**) Gehlen's allgemeines Journal der Chem. 1805. Bd. IV, S. 598.

***) *Afhandlingar in Fysik, Kemi och Mineralogi, 5te delen. Stockholm 1818, Sid 475*

Nachdem dieses bestimmt war, veröffentlichte Brandes*) seine Analysen einiger molybdänsaurer Salze; er zeigte, dass die Molybdänsäure mit Ammoniak zwei verschiedene krystallinische Salze bilde, obgleich er blos die Analyse des einen anführt. Brandes analysirte auch das neutrale Natronsalz und stellte mehrere unlösliche Salze durch doppelte Zersetzung dar.

Zuletzt tritt Berzelius**) im Jahre 1825 mit einer Untersuchung des Molybdäns hervor und bestimmt, dass nicht mehr als 3 Oxydationsstufen des Molybdäns anzunehmen seien, welche aber durch Verbindungen unter einander viele dazwischen liegende Combinationen hervorbringen könnten. Diese Combinationen, die sich sehr eigenthümlich und verschieden verhalten, haben die Chemiker, welche vorher mit diesem Metalle arbeiteten, verwirrt. Die Methode, diese Oxyde darzustellen, und die charakteristischen Verbindungen derselben mit Säuren, waren der eigentliche Gegenstand von Berzelius's Arbeit. Bald hernach untersuchte Berzelius***) das Verhalten des Molybdäns zum Schwefel und das des Schwefelmolybdäns zu elektro-positiven Schwefelmetallen, wobei er entdeckte und genau erforschte alles das, was wir bis jetzt über diesen Gegenstand wissen. —

Erster Theil.

Verhalten der Molybdänsäure zu Basen.

Nach dieser geschichtlichen Einleitung gehen wir zu den von uns angestellten Versuchen über, deren Hauptziel die möglichst genaue Bestimmung des Atomgewichts des Molybdäns ist. Beim jetzigen Standpuncte der Chemie darf man keine Mühe und keine Zeit scheuen, um die Atomzahlen der einfachen Körper so scharf als möglich zu bestimmen, denn damit steht ja die wichtige Frage: „welche Elemente haben zu Atomzahlen solche Zahlen, die durch Vielfache des Wasserstoff-Atoms ausgedrückt werden können, und wie weit kann diese Erfahrung als ein allgemeines Gesetz angenommen werden?“ — im innigsten Zusammenhange. Finden wir nun in der That, dass die Atomgewichte vieler einfacher Körper durch Vielfache des Wasserstoff-Atoms angegeben werden,

*) Schweigger's Journal der Chem. und Phys. 1820. Bd. XXIX, S. 325.

**) *Kongl. Vet. Akad. Handlingar för 1825, Sid 145.*

***) *Kongl. Vet. Akad. Handlingar för 1825, Sid 300.*

so muss dieses einst zu einer Menge anderer Schlussfolgerungen führen, deren tiefes Eingreifen in die ganze Wissenschaft der Chemie wir bis jetzt nicht einsehen können. Haben aber die Erfahrungen auf der anderen Seite Abweichungen von diesem Gesetze gezeigt, so leiten auch diese zu wichtigen Betrachtungen.

Um aber das Atomgewicht eines Körpers zu bestimmen, ist es zuerst nöthig, die Eigenschaften desselben und einen Theil seiner Verbindungen zu kennen. Deswegen und zugleich, um häufige Wiederholungen zu vermeiden, beschreiben wir hier erst diejenigen Verbindungen des Molybdäns, die von uns untersucht worden sind. —

Bei der theoretischen Berechnung der Verbindungen sind folgende Atomgewichte für's Metall benutzt worden:

Mo = 588,966 ... (a) Mo = 575,829 ... (b).

Diese Zahlen werden wir im dritten Theile der Arbeit rechtfertigen. Für die anderen Körper haben wir diejenigen Atomzahlen angewendet, welche wir von Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie, 3. Band, Dresden und Leipzig 1845, aufgezeichnet finden. —

Zu diesen Untersuchungen benutzten wir ein Schwefelmolybdän von Lindås in Smaland in Schweden, das uns in reichlicher Menge und in reinem Zustande zugänglich war. Dieses Mineral, das nur durch geringe Antheile von Bergart verunreinigt war, wurde fein zerstossen und dann auf einer flachen Schale aus Thon über Kohlenfeuer geröstet, wobei ein ununterbrochenes Umrühren erforderlich ist. 100 bis 150 Grm. des Minerals wurden auf einmal zur Röstung genommen und in zwei Stunden war die Operation beendigt, d. h. es hatte sich so viel Molybdänsäure gebildet, dass die ganze Masse in der Hitze durch und durch gelb aussah und auf dem Teller anbackte. Nach erfolgter Erkaltung wurde die Masse in einer zu verschliessenden Flasche mit Ammoniak behandelt, wodurch sich alle Molybdänsäure auflöste, während ein bedeutender Theil des Minerals mit den anderen Verunreinigungen als ungelöst sich ausschied. Mit dem in Ammoniak Ungelösten mussten diese Operationen noch einige Mal vorgenommen werden. Die Lösung der Molybdänsäure in Ammoniak wurde vom Ungelösten abfiltrirt, auf ein geringeres Volumen eingedampft, und darauf schlugen wir folgenden Weg

ein, um eine ganz reine Molybdänsäure zu erhalten. Diese Lösung enthält nämlich noch ausser Molybdänsäure kleine Quantitäten von Thonerde und Kupferoxyd und, was noch unangenehmer ist, Phosphorsäure.

Um die Lösung der Molybdänsäure in Ammoniak von diesen Verunreinigungen zu befreien, versetze man sie mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali und dampfe ab. Hierbei scheidet sich ein Theil der Thonerde ab, die man durch Filtration trennen muss. Die klare Lösung verdunste man zur Trockne und glühe sie stark in einem Platintiegel. Die geglühte Masse behandelt man mit Wasser, wodurch man eine Lösung von molybdänsaurem, kohlensaurem und etwas schwefel- und phosphorsaurem Kali erhält, während Thonerde und Kupferoxyd ungelöst bleiben. Die filtrirte Lösung der Kalisalze verdunste man wieder zur Trockne, vermische die trockne Salzmasse mit ihrem doppelten Gewichte Schwefel und glühe Alles, entweder in einem Porcellantiegel oder in einem Glaskolben, dessen offenes Ende man leicht mit einem Glasstöpsel verschliessen kann. Wir benutzten einen Glaskolben, setzten diesen in einen hessischen Tiegel und umgaben ihn mit Sand. Man erhitze langsam mit steigender Temperatur in einem Windofen und halte damit so lange an, bis kein Schwefel mehr wegbrennt, wobei die ganze Masse bis zur schwachen Rothglühhitze gelangt. Nach erfolgter Abkühlung behandelt man Alles mit heissem Wasser, wobei eine schwarzgrüne Masse ungelöst bleibt, während eine rothe Lösung erhalten wird. Man filtrirt nun so heiss als möglich, doch dass nur die Lösung auf's Filter kommt, und setzt dann zum Ungelösten wieder heisses Wasser. Wird dieses Wasser nicht mehr gelb gefärbt, so setze man einige Tropfen von kohlensaurem Kali hinzu und erwärme Alles unter Umrührung, bis es in's Kochen gelangt. Diese Behandlung mit Wasser, kohlensaurem Kali und Filtriren setze man so lange fort, bis eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit beim Versetzen mit Salzsäure weder Schwefel ausscheidet, noch nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Durch diese Behandlung zieht man alle Phosphorsäure und allen überschüssigen Schwefel aus dem Schwefelmolybdän aus. Das Schwefelmetall nimmt nach und nach eine rein schwarze Farbe an und überall, wo man es mit einem Glasstabe drückt, tritt gleich der Metallglanz des Schwefelmolybdäns hervor. Darauf behandle man das Schwe-

felmetall mit salzsäurehaltigem Wasser und wasche es mit heissem Wasser auf dem Filter gut aus. Dieses Schwefelmolybdän ist rein, und um daraus wieder die Molybdänsäure darzustellen, muss man es entweder rösten oder mit Salpetersäure behandeln. Die Oxydation durch Salpetersäure geschieht leicht, da sich das Schwefelmetall in einem so fein vertheilten Zustande befindet. —

In den meisten Fällen ist dieser umständliche Weg zur Erhaltung der reinen Molybdänsäure nicht nöthig, zumal wenn der Zweck ist, Verbindungen der Molybdänsäure mit anderen Basen darzustellen; dann kann man einen einfacheren Gang wählen, wie bei den einzelnen Verbindungen weiter unten angegeben wird. —

Dass die Molybdänsäure frei von feuerfesten Bestandtheilen ist, prüft man dadurch, dass sich eine Probe in einem Platintiegel unter freiem Zutritt der Luft und starker Rothglühhitze vollständig verflüchtigen muss. —

Kalisalze.

Wie wir in der Einleitung schon angedeutet haben, sind von verschiedenen Chemikern die Kalisalze theils ganz kurz beschrieben, theils nur zur Darstellung anderer unlöslicher Verbindungen benutzt worden. Alle diese Angaben sind sehr unvollständig, fast nur auf Reactionsversuche gestützt, ohne irgend eine Analyse. Von uns sind folgende Salze bestimmt worden:

Neutrales molybdänsaures Kali. Die Formel für das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist $= \dot{K}a\,\ddot{M}o + \frac{1}{2}\dot{H}$.

Dieses Salz haben wir auf verschiedene Weise dargestellt.

A) Man behandle irgend ein Ammoniaksalz mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali, dampfe die Lösung in der Wärme bis zur Sirupsconsistenz ab, worauf es sich in der Kälte nach und nach ausscheidet. Das Salz kann aber so nicht frei von Antheilen an kohlensaurem Kali erhalten werden, wie wir durch die Analyse zeigen werden.

B) Man löse Aetzkali in Alkohol von 95%, setze hierzu in kleinen Portionen feuchtes dreifach-molybdänsaures Kali und schüttele das Ganze in einer gut zu verschliessenden Flasche um. Das neutrale Salz scheidet sich als eine ölige Masse am Boden der Flasche aus. Mit einer Pipette hebt man den überstehenden

kalihaltigen Alkohol ab und wäscht noch das Oel mit Alkohol aus. Dann giebt man das Oel in eine Schale und lässt es von selbst über Aetzkalk und Schwefelsäure krystallisiren. —

Das neutrale molybdänsaure Kali krystallisirt in vierseitigen Säulen mit zwei Abstumpfungsflächen, die auf den schmäleren Seitenflächen aufgesetzt sind. Es ist leicht löslich in Wasser, selbst nach dem Glühen. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser und zerfällt in ein weisses Pulver. Es schmilzt erst bei der höchsten Temperatur, die man mit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann, fliesst dabei ganz ruhig, erstarrt augenblicklich krystallinisch, sowie man die Hitze ein wenig vermindert. Wenn es abgekühlt ist, so zerfällt es durch und durch in ein weisses Pulver. Dieses Zerfallen ist sehr in die Augen fallend und verdient alle Aufmerksamkeit. Das Salz zerfliesst, wenn es längere Zeit an der Luft liegt, absorbirt begierig Kohlensäure aus der Luft und geht dabei nach und nach in andere Salze über. Obgleich es in Alkohol unlöslich ist, so wird es doch durch Alkohol aus der ganz concentrirten Lösung in Wasser nur als ein Oel abgeschieden.

Analyse I. Kalisalz, erhalten nach der Methode A. 0,2179 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1825 schwefelsaures Kali oder 0,0986 Kali.

Analyse II. Kalisalz, nach der Methode B dargestellt. 1,500 Grm. verloren beim Glühen 0,043 Wasser und gaben 0,844 schwefelsaures Kali oder = 0,456 Kali.

Analyse III. Dasselbe Salz wie in II. 0,7793 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,587 schwefelsaures Kali oder = 0,317 Kali.

Die procentische Zusammensetzung des krystallisirten Salzes nach Analyse II ist demnach:

Kali	39,663
Molybdänsäure	56,598
Wasser	3,739.

100 Theile des wasserfreien Salzes enthalten:

	I.*)	II.	III.
Kali	45,363	41,203	40,707
Molybdänsäure	54,637	58,797	59,293.

*) Der Ueberschuss von 5½ Procent in dieser Analyse rührt theils davon her, dass das Salz aus einer stark alkalischen Lösung herauskrystallisirt war, theils davon, dass die Molybdänsäure nicht von allen *Spuren* Thonerde und Phosphorsäure befreit war.

Die theoretische berechnete Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist:

	Atomgew. a.*)	Berechnet.	Atomgew. b.	Berechnet.
1 At. Kali	588,856	38,385	588,856	38,717
1 At. Molybdänsäure	888,966	57,949	875,829	57,585
4 At. Wasser	56,239	3,666	56,239	3,698
	1534,061	100,000	1520,924	100,000.

Für's wasserfreie Salz finden wir dagegen nach der Theorie:

	Atomgew. a.	Berechnet.	Atomgew. b.	Berechnet.
1 At. Kali	588,856	39,840	588,856	40,204
1 At. Molybdänsäure	888,966	60,160	875,829	59,796
	1477,822	100,000	1464,685	100,000.

Vergleicht man die gefundenen Kaliwerthe mit den theoretischen, so zeigt sich, dass wir überall einen Ueberschuss an Kali erhalten haben. Nichts desto weniger glauben wir, dass dieses Salz das neutrale molybdänsaure Kali ist; allein in der Darstellungsweise dieses Salzes aus einer stark alkalischen Flüssigkeit liegt der Grund, warum man kein vollkommen reines Präparat erhalten kann. —

Die Bestimmung des Kali's in diesen Analysen, eben so wie in allen folgenden, geschah nach folgender Methode. Nachdem das Salz zur Bestimmung des Krystallwassers in einem Platintiegel geglüht war, lösten wir es in Wasser auf; war das Salz aber nach dem Glühen, wir wir weiter unten angeben werden, in Wasser schwer- oder unlöslich, so setzten wir einige Tropfen Ammoniak hinzu. Zu der klaren Lösung wurde nun zuerst ein Ueberschuss von Hydrothionammoniak hinzugesetzt und darauf Salzsäure. Hierdurch fällt augenblicklich Dreifach-Schwefelmolybdän nieder, das bald eine braune, bald eine schwarze Farbe hatte, je nach der Concentration der Flüssigkeit. Hatte man nicht gleich am Anfange für eine hinreichende Menge von Hydrothionammoniak Sorge getragen und nach dem Zusatz von Salzsäure nicht alles Molybdän ausgefällt, das sich durch die Färbung der Lösung anzeigt, so ist dieser Fehler nachher nur dadurch wieder gut zu machen, dass man Alles in Ammoniak und Hydrothionammoniak auflöst und noch einmal niederschlägt. Das

*) Mit der Bezeichnung Atomgewicht *a* verstehen wir hier, wie in der ganzen Abhandlung, dass das Atomgewicht des Molybdäns 588,966 sei; und mit Atomgewicht *b* die Atomgewichtszahl des Molybdäns gleich 575,829.

ausgeschiedene Schwefelmolybdän, das sich sehr rasch aus der Flüssigkeit absetzt, wird auf einem Filter gesammelt und mit Schwefelwasserstoff und salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird darauf in einem tarirten Platintiegel eingedampft, bei gelinder Hitze der grosse Ueberschuss von Salmiak abgeraucht, hierauf der Rückstand in Wasser und Schwefelsäure aufgelöst, wieder eingedampft und unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln das Kali als neutrales schwefelsaures Kali bestimmt. Bei den meisten Kali-Bestimmungen wird man einen Ueberschuss an Kali finden, welches seinen Grund in der leichten Oxydirbarkeit des Schwefelmolybdäns hat.

Zweifach-molybdänsaures Kali. Die Darstellung dieses Salzes ist uns nicht gelungen, denn als wir eine gewogene Quantität von dreifach-molybdänsaurem Kali mit derjenigen Menge von kohlensaurem Kali, die zur Bildung des zweifachen Salzes erforderlich ist, zusammenschmolzen, so erhielten wir nach dem Glühen, wobei die Kohlensäure unter Aufbrausen entwich, eine weisse, nach erfolgter Abkühlung krystallinisch erstarrte Masse. Als wir aber das geschmolzene Salz mit Wasser übergossen, so löste sich am Anfange eine kleine Quantität auf, nach einigen Augenblicken fing aber die Flüssigkeit sich zu trüben an und alles Salz zersetzte sich nach und nach in dreifach- und einfach-molybdänsaures Kali. Durch diesen Versuch wollen wir aber nicht die Existenz des Salzes bestreiten, denn höchst wahrscheinlich wird es dann einige Beständigkeit haben, wenn es in Flüssigkeiten von bestimmter Concentration oder andere Salze haltenden Flüssigkeiten erzeugt wird. Diese Ansicht wird noch dadurch bestätigt, dass es uns gelungen ist, das zweifach-molybdänsaure Natron darzustellen.

Doppelsalz von zweifach- molybdänsaurem Kali mit dreifach-molybdänsaurem Kali. Die Formel des krystallisirten Salzes ist $= \dot{K}a_4\ \ddot{M}o_9 + 6\ \dot{H}$, oder $= 3\ \dot{K}a\ \ddot{M}o_2 + \dot{K}a\ \ddot{M}o_3 + 6\ \dot{H}$, oder $= 3\ \dot{K}a\ \ddot{M}o + 5\ \dot{K}a\ \ddot{M}o_3 + 12\ \dot{H}$.

Setzt man unter beständigem Umrühren concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali, so entsteht bei jedem hineinfallenden Tropfen von Säure eine Fällung, die sich aber bald wieder auflöst. Fährt man mit dem Hinzusetzen von Säure so lange fort, bis

das Gefällte sich nicht mehr klar auflöst, die ganze Flüssigkeit eine leichte Opalisirung annimmt, und überlässt man dann das Ganze der Ruhe, so krystallisirt nach und nach dieses Salz heraus. War aber die Lösung sehr concentrirt, so fällt es schon nach einigen Augenblicken nieder. Die Ausscheidung dieses Salzes aus concentrirten Lösungen findet schon statt, wenn gleich die Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirt. Das herauskrystallisirte Salz sammelt man auf einem Filter, darf es aber nicht mit Wasser auswaschen, sondern muss, sowie die Mutterlauge abgeflossen ist, es augenblicklich zwischen Fliesspapier so schnell als möglich trocknen.

Das Salz scheidet sich bei langsamer Krystallisation in sechsseitigen Prismen, an welchen besonders vier Flächen bedeutend vorherrschend sind, aus. Auf den beiden schmäleren Flächen sind die Abstumpfungs-Flächen aufgesetzt. Geht die Abscheidung des Salzes rasch von Statten, so zeigt es sich unter dem Mikroskope als Rhomboëder, die sich in der Mitte gegenseitig durchschneiden und so lauter kleine Sterne bilden. Das Salz enthält Krystallwasser, das es beim Erhitzen verliert; beim Glühen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist dann schwer löslich in Wasser. In kaltem Wasser ist es löslich, zersetzt sich aber dabei ganz leicht, so dass es nur entweder in ganz trocknem Zustande oder in den Flüssigkeiten, aus welchen es abgeschieden ist, von Bestand ist. Will man es in Wasser auflösen, so zersetzt es sich in das folgende Salz, das dreifachmolybdänsaure Kali, und in neutrales molybdänsaures Kali. Auf diese Erscheinung kommen wir später wieder zurück.

Analyse I. 1,5385 Grm. Salz, durch Fällung mit Salpetersäure erhalten, verloren 0,0885 Wasser beim Glühen und gaben 0,6083 schwefelsaures Kali oder = 0,328 Kali.

Analyse II. 1,1175 Grm. Salz, von derselben Bereitung, gaben 0,0635 Wasser und 0,4422 schwefelsaures Kali oder gleich 0,2390 Kali.

Analyse III. 0,949 Grm. Salz, von einer anderen Bereitung mittelst Salpetersäure, gaben 0,058 Wasser und 0,3655 schwefelsaures Kali oder = 0,1975 Kali.

Analyse IV. Das Salz zu dieser Analyse wurde erhalten, als wir eine Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali, wobei kein grosser Ueberschuss von Alkali vorhanden war, abdampften.

Ein Theil des Salzes schied sich schon in der Wärme aus, ein anderer Theil beim Erkalten, wobei die ganze Masse erstarrte. Beim Behandeln mit Wasser blieb dieses Salz als ein weisses krystallinisches Pulver und schwer löslich in Wasser zurück. Es wurde an der Luft getrocknet. 1,0973 Grm. Salz gaben 0,0408 Wasser und 0,4474 schwefelsaures Kali oder = 0,2418 Kali. Wir führen auch von diesem Salz die procentische Zusammensetzung an, überlassen es aber anderen Chemikern, zu entscheiden, in wieweit sich dieses Salz von den anderen unterscheidet, zumal in Bezug des Wassergehalts. Es scheint nämlich nur drei Atome Wasser zu enthalten, während die anderen Elemente in demselben Verhältnisse, wie aus den anderen Analysen folgt, vorhanden sind.

Die procentische Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist der Analyse nach:

	I.	II.	III.	Medium.	IV.
Kali	21,267	21,385	20,814	21,188	22,035
Molybdänsäure	72,881	72,932	73,074	72,962	74,247
Wasser	5,752	5,683	6,114	5,849	3,718.

Das wasserfreie Salz enthält:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Kali	22,672	22,673	22,169	22,886	22,600.

Die theoretische Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
4 At. Kali	2355,424	21,353	2355,424	21,584
9 At. Molybdänsäure	8000,694	72,529	7882,461	72,232
6 At. Wasser	674,874	6,118	674,874	6,184
	11030,992	100,000	10912,759	100,000.

Für's wasserfreie Salz:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
4 At. Kali	2355,424	22,744	2355,424	23,007
9 At. Molybdänsäure	8000,694	77,256	7882,461	76,993
	10356,118	100,000	10237,885	100,000.

Dreifach-molybdänsaures Kali. Formel des lufttrocknen Salzes = $\dot{K}a\,\ddot{M}o_3 + 3\,\dot{H}$.

Dieses Salz kann man am leichtesten in grösseren Quantitäten und im reinsten Zustande darstellen, und überhaupt zeigt die Molybdänsäure in Vereinigung mit Kali eine grosse Geneigtheit, gerade in dieses Salz überzugehen. Zur Darstellung dieses Salzes wendet man das eben vorher beschriebene Doppelsalz an.

Man braucht es nur mit Wasser zu übergiessen und häufig umzurühren; es geht dann die Zersetzung vollständig von Statten, und das dreifach-molybdänsaure Kali scheidet sich als sehr schwer löslich in Wasser aus. Diese Zersetzung erfordert einige Tage Zeit; will man sie aber beschleunigen, so hat man nur die Flüssigkeit zu erwärmen nöthig. Wendet man grössere Quantitäten vom Doppelsalze an, so verdickt sich bei der Ausscheidung des dreifach-molybdänsauren Kali's die Flüssigkeit so stark, dass Alles zu einer steifen Masse gesteht. Ist die Zersetzung erfolgt, d. h. nimmt nach einiger Zeit der Niederschlag nicht mehr an Consistenz und Volumen zu, so giebt man die ganze Masse auf ein Filter und wäscht es mit Wasser sorgfältig aus. Das reine Salz trocknet man am besten an der Luft und dann bei gelinder Wärme, denn setzt man es noch ganz feucht einer Temperatur von 100° aus, so löst sich ein Theil in heissem Wasser auf. Der Niederschlag, der im feuchten Zustande ein sehr grosses Volumen einnimmt, schrumpft beim Trocknen bedeutend zusammen. — Man erhält auch immer dieses Salz, wenn man zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali einen Ueberschuss von Salpetersäure hinzusetzt und das Ganze längere Zeit stehen lässt. Hier scheiden sich neben dem dreifach-molybdänsauren Kali theils andere molybdänsaure Salze, die man durch die Krystallform erkennen kann, aus, theils Salze, die nicht krystallinisch sind und auf die wir später zurückkommen. Ist die Absonderung erfolgt, so giebt man Alles auf ein Filter und wäscht es mit kaltem Wasser gut aus. Hierdurch lösen sich die anderen herauskrystallisirten Salze auf und ein anderer Theil derselben geht noch selbst in's dreifach-molybdänsaure Kali über. Dann behandelt man den Niederschlag mit kochendem Wasser, wodurch das dreifach-molybdänsaure Kali aufgelöst wird und abfiltrirt werden kann. Aus diesem Filtrat setzt sich später nach und nach das Salz ab. —

Dieses Salz erscheint, wenn die Abscheidung rasch von Statten ging, als ein voluminöser weisser Niederschlag, unter dem zusammengesetzten Mikroskope aber als aus lauter feinen Nadeln bestehend. Erfolgt die Absonderung sehr langsam, so erscheint es nadelförmig mit einem schönen Seidenglanze, zumal wenn es unter Wasser mit einem Glasstabe umgerührt wird; diesen Glanz behält das Salz auch nach dem Trocknen bei. Ist das Salz ein-

mal ausgeschieden, so ist es fast unlöslich in kaltem Wasser; von kochendem Wasser wird es aber in grossen Quantitäten aufgelöst und aus dieser Auflösung erfolgt die Abscheidung nachher sehr langsam, so dass Wochen dazu nöthig sind. In Flüssigkeiten, die andere Salze enthalten, wie Salpeter, ist es selbst beim Kochen fast unlöslich. Es enthält Krystallwasser, welches es beim Glühen verliert, schmilzt dann und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, ist aber dann selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich. —

Analyse I. 0,6282 Grm. geschmolzenes Salz, erhalten durch Zersetzung des Doppelsalzes und an der Luft getrocknet, gaben 0,219 schwefelsaures Kali oder = 0,1189 Kali.

Analyse II. 1,0479 Grm. Salz von derselben Bereitung verloren beim Glühen 0,1009 Wasser.

Analyse III. 0,7255 Grm. Salz von derselben Bereitung verloren beim Glühen 0,0709 Wasser.

Analyse IV. 2,6185 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,8810 schwefelsaures Kali oder = 0,4761 Kali.

Analyse V. 1,408 Grm. Salz, durch Salpetersäure ausgefällt und an der Luft getrocknet, verloren beim Glühen 0,632 Wasser und gaben 0,4395 schwefelsaures Kali oder = 0,2375 Kali.

Den Analysen zufolge ist die procentische Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes:

	II.	III.	V.	Mittel.
Kali	—	—	16,869	16,869
Molybdänsäure	—	—	73,756	73,756
Wasser	9,628	9,773	9,375	9,592.

Die des wasserfreien Salzes:

	I.	IV.	V.	Mittel.
Kali	18,840	18,183	18,614	18,546
Molybdänsäure	81,160	81,817	81,386	81,454.

Nach der Theorie ist die Zusammensetzung des an der Luft getrockneten Salzes:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
1 At. Kali	588,856	16,388	588,856	16,570
3 At. Molybdänsäure	2666,898	74,221	2627,487	73,935
3 At. Wasser	337,437	9,391	337,437	9,495
	3593,191	100,000	3553,780	100,000.

Theorie des wasserfreien Salzes:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
1 At. Kali	588,856	18,087	588,856	18,308
3 At. Molybdänsäure	2666,898	81,913	2627,487	81,692
	3255,754	100,000	3216,343	100,000.

Wie wir schon oben angeführt haben, so erhält man dieses Salz durch Zersetzung des schon beschriebenen Doppelsalzes, und da sich hierbei das dreifach-molybdänsaure Kali als in Wasser fast unlöslich ausscheidet, so stellten wir diesen Versuch quantitativ an.

5,7178 Grm. des krystallisirten Doppelsalzes lösten wir in kaltem Wasser und überliessen es in einem bedeckten Gefässe der Ruhe. Nach zwei Tagen fingen die ersten Flocken an sich auszuscheiden und langsam schritt die Absonderung weiter. Nach 12 Tagen wurde das ausgeschiedene dreifach-molybdänsaure Kali auf einem tarirten Filter gesammelt und wog nach dem Trocknen an der Luft 4,6087 Grm. Das Filtrat wurde im Wasserbade eingedampft und gab beim Wiederauflösen in wenigem Wasser noch 0,0053 Grm. dreifach-molybdänsaures Kali als ungelöst. Das Filtrat reagirte neutral, absorbirte aber Kohlensäure aus der Luft, nahm eine alkalische Reaction an und nach und nach schied sich noch dreifach-molybdänsaures Kali aus. —

100 Theile des krystallisirten Doppelsalzes geben nach diesem Versuche 80,695 Theile dreifach-molybdänsaures Kali, und hieraus folgt, dass die Zersetzung unter folgender Formel vor sich ging:

$$2\ \text{At.}\ (\dot{K}a_4\ \ddot{M}o_9 + 6\ \dot{H}) \text{ zerfallen in } \begin{cases} 5\ (\dot{K}a\ \ddot{M}o_3 + 3\ \dot{H}) \\ 3\ (\dot{K}a\ \ddot{M}o + x\ \dot{H}). \end{cases}$$

Berechnet man nach dieser Formel, so müssen 100 Theile des Doppelsalzes 81,438 Theile dreifach-molybdänsaures Kali geben, und dieses Resultat stimmt so genau mit dem Versuche überein, wie man es unter diesen Bedingungen nur erreichen kann. —

Behandelt man dreifach-molybdänsaures Kali in einem Strome von Wasserstoffgas, so entsteht erst, wenn das Salz geschmolzen ist, eine Einwirkung. Es tritt eine Reduction ein, Wasser bildet sich und die schmelzende Masse geht nach und nach in eine feste über, wobei sie eine glänzend braune Farbe annimmt.

0,5525 Grm. geschmolzenes und nachher pulverisirtes dreifach-molybdänsaures Kali gaben nach der Reduction 0,5195 Grm.

Nachdem die Reduction beendigt war, was durch zwei überein-

stimmende Wägungen angezeigt war, behandelten wir den Rückstand mit Wasser. Hierdurch löste sich ein Theil zu einer farblosen Flüssigkeit auf, während der andere Theil als unlöslich auf einem Filter gesammelt werden konnte. Mit blossem Auge betrachtet, erscheinen einige Theile im Ungelösten mit starkem Glanze von tombackbrauner Farbe. Unter dem Mikroskope wird dieses noch viel deutlicher. Die erhaltene abfiltrirte Lösung wurde in einem tarirten Platintiegel abgedampft, geglüht und gewogen. Das Salz bildet ein weisses Pulver, verhält sich wie das neutrale molybdänsaure Kali und wog = 0,2496 Grm.

100 Theile dreifach-molybdänsaures Kali verlieren demnach bei der Reduction:

5,973 Sauerstoff und geben
45,176 neutrales molybdänsaures Kali und
48,851 unlösliches Oxyd (als Verlust bestimmt)
100,000.

Vergleichen wir hiermit die Theorie, so zerfällt

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. } \dot{K}a\ \ddot{M}o_3 \\ +\ 2 \text{ At. } \dot{H} \end{array}\right\} \text{ in } \left\{\begin{array}{l} 1 \text{ At. } \dot{K}a\ \ddot{M}o \\ 1 \text{ At. } \dot{M}o\ \ddot{M}o \\ 2 \text{ At. } \dot{H} \end{array}\right.$$

und dieses giebt, in Procenten berechnet:

	Atomg. a.	Atomg. b.
Sauerstoff	6,143	6,218
$\dot{K}a\ \ddot{M}o$	45,391	45,539
$\dot{M}o\ \ddot{M}o$	48,466	48,243
	100,000	100,000.

Wenn man das mit Wasser vom neutralen molybdänsauren Kali befreite unlösliche Oxyd mit Kalilösung in der Wärme behandelt, so löst man bedeutende Quantitäten Molybdänsäure auf. Dasselbe trat ein, wenn man es mit Salzsäure kochte, doch wurde es hiervon nur viel schwächer angegriffen. Diese Reactionsversuche sprechen dafür, dass Molybdänsäure in dem ungelösten Oxyde vorhanden ist, und deswegen haben wir für dieses Oxyd die Formel $\dot{M}o\ \ddot{M}o$ und nicht die Formel $2\ \ddot{M}o$ angenommen, welche beide Formeln dasselbe Verhältniss zwischen Sauerstoff und Molybdän ausdrücken. Es ist aber möglich, dass das Ungelöste bei der Einwirkung von Kali sich entweder durch die Umsetzung der Elemente oder dadurch, dass Sauerstoff aus der Luft aufgenom-

men wurde, in Molybdänsäure überging. — Salpetersäure oxydirte es leicht zu Molybdänsäure. —

Wenn man aus einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali durch vorsichtiges Hinzusetzen von Salpetersäure das schon oben beschriebene Doppelsalz niederschlagen kann, so werden die Erscheinungen bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure ganz anders. In diesem Falle entsteht augenblicklich ein bedeutender voluminöser Niederschlag, der sich noch nach und nach vergrössert. In dieser Fällung kann man, wie beim dreifach-molybdänsauren Kali gezeigt wurde, verschiedene krystallinische und unkrystallinische Substanzen unterscheiden. Alles Krystallinische lässt sich durch heisses Wasser ausziehen, während ein amorpher Rückstand bleibt. Dieses weisse Pulver, das bald sich sehr gut auf einem Filter sammeln und auswaschen lässt, bald aber immer durch die Poren des Filters hindurchgeht, ist auch eine chemische Verbindung von Molybdänsäure mit Kali. Es scheint aber, dass je nach der Menge der hinzugefügten Salpetersäure bald ein vierfach-, bald ein fünffach-molybdänsaures Kali gefällt wird. Ein Gemenge von Molybdänsäure mit etwas kalihaltiger Molybdänsäure ist es nicht, denn beim Erhitzen in einem Platintiegel schmilzt es und keine Spur von Molybdänsäure verflüchtigt sich, selbst beim stärksten Glühen. Von solchen Niederschlägen haben wir zwei Analysen ausgeführt.

Vierfach-molybdänsaures Kali. Dessen Formel = $\dot{K}a\,\ddot{M}o_4$. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, wasserfrei, in Wasser unlöslich; leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Analyse. 1,612 Grm. Salz gaben 0,4162 schwefelsaures Kali oder gleich 0,2249 Kali.

Stellen wir die gefundenen Zahlen mit den theoretischen zusammen, so ist:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. KaH	588,856	14,207	588,856	14,390	13,953
4 At. Molybdänsäure	3555,864	85,793	3503,316	85,610	86,047
	4144,720	100,000	4092,172	100,000	100,000.

Fünfach-molybdänsaures Kali. Dessen Formel = $\dot{K}a\,\ddot{M}o_5$. Es bildet auch ein weisses Pulver, doch von viel feinerem

Korne, und geht sehr leicht durch's Filter hindurch; schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, wasserfrei.

Analyse. 2,1815 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,5033 schwefelsaures Kali oder gleich 0,274 Kali.

Die Theorie und Analyse geben folgende procentische Zusammensetzung:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Kali	588,856	11,698	588,856	11,853	12,468
5 At. Molybdänsäure	4444,830	88,302	4379,145	88,147	87,532
	5033,686	100,000	4968,001	100,000	100,000.

Mit diesen hier beschriebenen Salzen ist die Reihe der Verbindungen zwischen Kali und Molybdänsäure gewiss nicht beschlossen. Wir selbst haben im Verlauf dieser Arbeit noch verschiedene Salze durch ihre Krystallform erkennen können, verfolgten sie aber nicht genauer, da es ausser dem Ziele der Arbeit lag.

Drei verschiedene Salze wollen wir aber doch erwähnen, damit, wenn Jemand anders sich einst mit der Untersuchung der Kalisalze beschäftigen sollte, er sein Augenmerk gerade auf diese richten kann.

Ein Salz krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln, die, wenn man sie in Wasser aufrührt, einen starken Silberglanz besitzen. Es ist in Wasser leicht löslich.

Ein anderes Salz krystallisirt in schönen diamantglänzenden spitzen Rhomboëdern, schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Wasser; beim Abdampfen einer Lösung verändert es sich und geht grösstentheils in's dreifach-molybdänsaure Kali über. Dieses Salz schmilzt beim Glühen und erstarrt beim Erkalten mit stahlgrauer Farbe und starkem Glanze.

Ein drittes Salz scheidet sich hin und wieder, wenn man die nach dem Ausfällen mit Salpetersäure erhaltene Mutterlauge etwas erwärmt, in glänzenden vierseitigen Säulen aus.

Natronsalze.

Neutrales molybdänsaures Natron. Formel des krystallisirten Salzes ist $= \dot{N}a\,\ddot{M}o + 2\,\dot{H}$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 5,491 Grm. $\ddot{M}o$ mit 4,074 Grm. wasserfreiem kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, da dieses Verhältniss gerade zur Bildung des neu-

tralen Salzes nöthig ist. Bei vorsichtig gesteigerter Hitze trat unter starker Kohlensäure-Entwickelung die gegenseitige Einwirkung ein und als bei der Rothglühhitze die ganze Masse ruhig floss, liessen wir den Tiegel über Schwefelsäure erkalten, wobei Alles zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. In Wasser löste es sich leicht und vollständig, und als diese Lösung in der Wärme ziemlich weit abgedampft war, erstarrte sie dem grössten Theile nach krystallinisch. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit sehr wenigem Wasser abgewaschen und dann so rasch als möglich zwischen Papier getrocknet, hierauf noch 24 Stunden über Aetzkalk und Schwefelsäure liegen gelassen.

Dieses Salz bildet kleine Rhomboëder mit sehr spitzen Winkeln; es schmilzt leicht, wobei es sein Krystallwasser verliert, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Analyse. 1,280 Grm. Salz gaben 0,1927 Wasser und 0,7542 schwefelsaures Natron oder = 0,3301 Natron.

Stellen wir die gefundenen Zahlen mit den theoretischen zusammen, so ist im krystallisirten Salz:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Natron	389,729	25,919	389,729	26,147	25,788
1 At. Molybdänsäure	888,966	59,120	875,829	58,760	59,207
2 At. Wasser	224,958	14,961	224,958	15,093	15,005
	1503,653	100,000	1490,516	100,000	100,000

und im wasserfreien Salze:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Natron	389,729	30,479	389,729	30,795	30,358
1 At. Molybdänsäure	888,966	69,521	875,829	69,205	69,642
	1278,695	100,000	1265,558	100,000	100,000.

Zweifach-molybdänsaures Natron. Formel des krystallisirten Salzes = $\dot{Na}\,\ddot{Mo}_2 + \dot{H}$.

Um dieses Salz darzustellen, wurden 2,4325 Grm. Molybdänsäure mit 0,919 Grm. wasserfreiem kohlensaurem Natron, welche gerade zur Bildung des Salzes nöthig sind, zusammengeschmolzen. Das Gemisch schmolz und erstarrte nach dem Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse, die beim Drücken oder beim Zerrühren unter Wasser in lauter nadelförmige Krystalle zerfiel. Die Salzmasse war schwer löslich in kaltem Wasser, löste sich erst nach längerer Zeit in heissem Wasser auf. Die

Flüssigkeit wurde bis auf ein sehr kleines Volumen abgedampft, aber nichts desto weniger schied sich weder in der Wärme, noch während eines Stehens von 3 Tagen irgend etwas Krystallinisches aus. Die concentrirte Lösung wurde darauf in einem Platintiegel im Wasserbade weiter eingedampft, wobei sich nach und nach eine weisse krystallinische Masse ausschied, während ein anderer Theil als sirupdicke Flüssigkeit zurückblieb. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit wenigem Wasser abgewaschen, wobei sich der grösste Theil des Salzes wieder auflöste, dann durch Pressen zwischen Papier so rasch als möglich getrocknet und zuletzt noch einer Temperatur von 80° C. ausgesetzt.

Das Salz zeigte sich unter dem Mikroskope als aus vierseitigen Säulen bestehend; leicht löslich in Wasser, viel schwerer löslich in Wasser nach dem Glühen. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblich-weissen krystallinischen Masse.

Analyse. 0,4473 Grm. Salz gaben beim Glühen 0,0203 Wasser und 0,1819 schwefelsaures Natron oder = 0,0796 Natron.

Die procentische Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist demnach:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Natron	389,729	17,092	389,729	17,292	17,798
2 At. Molybdänsäure	1777,932	77,975	1751,658	77,718	77,552
1 At. Wasser	112,479	4,933	112,478	4,990	4,650
	2280,140	100,000	2253,865	100,000	100,000

und die des wasserfreien Salzes:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Natron	389,729	17,979	389,729	18,200	18,666
2 At. Molybdänsäure	1777,932	82,021	1751,658	81,800	81,334
	2167,661	100,000	2141,387	100,000	100,000.

Dreifach-molybdänsaures Natron. Formel des krystallisirten Salzes = $\dot{N}a\,\ddot{M}o_3 + 7\,\dot{H}$.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron nach und nach tropfenweise concentrirte Salpetersäure, so fällt hier nicht, wie beim Kalisalz, ein Doppelsalz nieder. Giebt man so viel Säure hinzu, dass die Flüssigkeit sauer reagirt, so scheidet sich nach einiger Zeit das dreifach-molybdänsaure Natron als ein voluminöser Niederschlag aus.

Dieses Salz krystallisirt eben so wie das entsprechende Kalisalz, ist aber in Wasser löslicher.

Das lufttrockne Salz enthält mehr Krystallwasser als das Kalisalz, verliert es beim Glühen, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Analyse I. 0,618 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,1253 Wasser und gaben 0,1490 schwefelsaures Natron oder = 0,065 Natron.

Analyse II. 0,8467 Grm. verloren beim Glühen 0,1725 Wasser.

Den Analysen und der Theorie nach ist die procentische Zusammensetzung des krystallisirten Salzes:

	Atomg. a.	Berechn.	Atomg. b.	Berechn.	Gefund. I.	II.
1 At. Natron	389,729	10,139	389,729	10,244	10,552	—
3 At. Molybdänsäure	2666,966	69,378	2627,487	69,061	69,173	—
7 At. Wasser	787,353	20,483	787,353	20,695	20,275	20,350
	3844,048	100,000	3804,569	100,000	100,000	

und die des wasserfreien Salzes:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Natron	389,729	12,747	389,729	12,917	13,235
3 At. Molybdänsäure	2666,966	87,253	2627,487	87,083	86,765
	3056,695	100,000	3017,216	100,000	100,000.

Reduction des dreifach-molybdänsauren Natrons durch Wasserstoffgas.

Wöhler hat zuerst beobachtet und beschrieben das eigenthümliche Verhalten des sauren wolframsauren Natrons zu Wasserstoffgas, und aus diesem Grunde war es interessant zu wissen, wie sich dieses molybdänsaure Salz bei derselben Behandlung verhalten würde. Entstand beim Wolframsalz durch die Reduction ein Wolframoxyd-Natron, so finden wir hier nicht dasselbe. Das molybdänsaure Natron verhält sich ganz eben so wie das entsprechende Kalisalz.

0,6534 Grm. geschmolzenes dreifach-molybdänsaures Natron verloren bei der Reduction 0,0430 Grm. und die rückständige Masse gab nach dem Ausziehen mit Wasser, Abdampfen, Glühen und Wägen 0,266 Grm. neutrales molybdänsaures Natron.

100 Theile des wasserfreien dreifach-molybdänsauren Natrons geben somit in Procenten:

6,581 Sauerstoffgas,
40,710 neutrales molybdänsaures Natron und
52,709 unlösliches Oxyd (als Verlust bestimmt)
100,000.

Vergleichen wir diese Werthe mit der Theorie, so zerfällt

$$\left.\begin{array}{l}1\text{ At. }\dot{Na}\,\ddot{Mo}_3\\ +\,2\,\dot{H}\end{array}\right\}\text{ in }\left\{\begin{array}{l}1\text{ At. }\dot{Na}\,\ddot{Mo}\\ 1\text{ At. }\dot{Mo}\,\ddot{Mo}\\ 2\text{ At. }\dot{H}\end{array}\right.$$

und dieses giebt, in Procenten berechnet:

	Atomg. a.	Atomg. b.
Sauerstoff	6,565	6,625
$\dot{Na}\,\ddot{Mo}$	41,823	41,393
$\dot{Mo}\,\ddot{Mo}$	51,612	51,981
	100,000	100,000.

Die gefundene Quantität von neutralem molybdänsaurem Natron stimmt nicht so genau mit dem berechneten überein, allein die Ursache ist darin zu suchen, dass bei der Reduction das Glas vom neutralen Salze sehr stark angegriffen war. Wir setzten nämlich in diesem Versuche die Reduction einige Stunden lang ununterbrochen fort, wobei die ganze Masse im Rothglühen war, um hierdurch zu erfahren, ob nicht nach und nach die Einwirkung weiter schreiten sollte. Doch dieses ist, wie die erhaltenen Werthe zeigen, nicht im geringsten der Fall.

Sahen wir bei der Behandlung eines löslichen molybdänsauren Kalisalzes mit einem Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure in der Kälte Salze mit einem grösseren Gehalte an Molybdänsäure sich augenblicklich ausscheiden, so finden wir beim Natron nicht dasselbe.

Setzt man in der Kälte Salpetersäure im Ueberschuss zu einer molybdänsauren Natronlösung, so fällt selbst nach einigen Tagen nichts nieder. Erwärmt man aber jetzt die Flüssigkeit, so trübt sie sich augenblicklich und nach und nach entsteht ein voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag. Sammelt man diesen auf einem Filter, so geht er beim Auswaschen mit Wasser leicht durch's Papier hindurch; dieses wird aber durch Hinzusetzen einiger Tropfen Salpetersäure zum Wasser verhindert. Das Auswaschen erfolgt sehr langsam und unvollständig, da der Niederschlag sich sehr fest an's Filter ansetzt. Nach dem Trocknen sieht der Niederschlag, der unkrystallinisch ist, gelb aus, nur an den Kanten und an der Oberfläche hat er eine blaugrüne Farbe

angenommen, die durch die Einwirkung der beim Trocknen sich langsam verflüchtigenden Salpetersäure hervorgebracht wird. Erhitzt man eine Probe des Niederschlages im Platintiegel, so verflüchtigt sich der grösste Theil beim starken Glühen. Diese Erscheinung, welche schon früher von Buchholz beobachtet war, kann in einigen Fällen zur Darstellung einer reinen Molybdänsäure dienen.

Ammoniumoxydsalze.

Die Reihe dieser Salze ist eben so mannigfaltig als die der Kalisalze. Wir haben diese Verbindungen nicht so genau untersucht, indem bei allen Analysen nur die Quantität der Molybdänsäure durch vorsichtiges Erhitzen des Salzes in einem tarirten Platintiegel bestimmt worden ist, und in keinem Falle die des Ammoniaks, noch die des Wassers. Theils durch diese Bestimmungen, theils durch die Darstellung der entsprechenden Barytsalze können wir doch folgende bestimmte Verbindungen aufstellen.

Neutrales molybdänsaures Ammoniumoxyd. Formel = $\dot{N}\,H_4\,\ddot{M}o$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde Molybdänsäure in einem Ueberschuss von ganz concentrirter Ammoniaklösung in einem zu verschliessenden Glase aufgelöst und dann durch Alkohol von 45% gefällt, das hierdurch niedergeschlagene Salz so rasch als möglich auf einem Filter gesammelt und über Aetzkalk getrocknet.

Das Salz bildet, wenn man es mit einem Mikroskope betrachtet, kleine vierseitige Prismen mit zwei Abstumpfungsflächen. Bringt man eine kleine Probe dieses Salzes, mit sehr wenigem Wasser befeuchtet, unter das Mikroskop, so kann man beobachten, wie das neutrale Salz sich sehr rasch in ein saures Salz verändert. Es ist wasserfrei.

Analyse. 0,8095 Grm. Salz gaben 0,594 Molybdänsäure; und hiernach ist die procentische Zusammensetzung des Salzes:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
Ammoniumoxyd	324,98	26,771	324,98	27,063	—
1 At. Molybdänsäure	888,966	73,229	875,829	72,937	73,379
	1213,946	100,000	1200,809	100,000.	

Zweifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd. Formel = $\dot{N}H_4\ddot{M}o$.

Dampft man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak stark ein, wobei sie immer nach Ammoniak riechen muss, so scheidet sich dieses Salz nach und nach als weisses krystallinisches Pulver aus.

Analyse. 1,0448 Grm. Salz gaben nach dem Glühen 0,8824 Molybdänsäure.

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Ammoniumoxyd	324,98	15,544	324,98	15,649	—
2 At. Molybdänsäure	1777,932	84,456	1751,658	84,351	84,456
	2102,912	100,000	2076,638	100,000.	

Doppelsalz zwischen zweifach- und dreifach-molybdänsaurem Ammoniumoxyd. Formel = $\dot{N}H_4\ddot{M}o_2 + \dot{N}H_4\ddot{M}o_3 + 3\dot{H}$.

Dieses Salz bildet sich, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak in der Wärme bis zur Krystallisation abdampft, oder auch die Lösung langsam an der Luft krystallisiren lässt. Es bildet grosse sechsseitige Säulen mit zwei Abstumpfungsflächen; wasserhelle Krystalle, die sich nicht an der Luft verändern.

Analyse I. 3,0623 Grm. Salz verloren beim Trocknen in einem Strome von trockner Luft und bei + 100° Temperatur 0,2001, allein dieses weggehende Wasser führte Spuren von Ammoniak mit sich. Der Rückstand gab beim Glühen 2,503 Molybdänsäure.

Analyse II. 3,550 Grm. Salz gaben 2,8998 Molybdänsäure.

Analyse III. 0,381 Grm. Salz gaben 0,3095 Molybdänsäure.

100 Theile des Salzes enthalten demnach:

	I.	II.	III.	Medium.
Molybdänsäure	81,725	81,685	81,234	81,548
Wasser	6,534.			

Vergleichen wir die Zahlen mit der theoretischen Zusammensetzung, so ist:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
2 At. Ammoniumoxyd	649,960	11,965	649,960	12,210	—
5 At. Molybdänsäure	4444,830	81,823	4379,145	81,501	81,548
3 At. Wasser	337,437	6,212	337,437	6,289	6,534
	5432,227	100,000	5366,542	100,000.	

Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Lösungen von Molybdänsäure in Ammoniak kann man noch verschiedene andere Salze darstellen. So findet sich hier, eben so wie beim Kali, ein Doppelsalz, das sich beim Auflösen in Wasser in ein unlösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes, und in ein leicht lösliches Salz zersetzt.

Durch theilweise Fällung einer Lösung von roher Molybdänsäure — d. h. solcher, wie man sie nach der Röstung des Minerals erhält — in Ammoniak kann man sich auch leicht eine fast ganz reine Molybdänsäure darstellen; sie enthält nur Spuren von Phosphorsäure. Diese Methode ist sehr einfach und kann in vielen Fällen angewendet werden.

Barytsalze.

Baryt bildet mit der Molybdänsäure eine grosse Reihe von Salzen, die theils krystallinisch, theils amorph, theils löslich, theils unlöslich in Wasser sind. In den meisten Fällen ist ihre Darstellung leicht, indem man aus einer Lösung eines Kali- oder Ammoniumoxyd-Salzes durch Chlorbaryum das entsprechende Barytsalz niederschlagen kann. Hierbei tritt aber ein eigenthümliches Verhalten ein, dass nämlich das so niederfallende Barytsalz immer von kleinen Quantitäten der zum Ausfällen benutzten Kali- oder Ammoniumoxyd-Salze verunreinigt ist, welche Beimengung man selbst mit kochendem Wasser nicht auswaschen kann. Die Quantität dieser fremden Beimengung ist so gering, dass man, wenn man diese Salze als Doppelsalze betrachten wollte, eine ganz eigene Art von Vereinigungen annehmen müsste, in welchen ein Atom des einen Salzes mit einer grossen Anzahl Atome des anderen Salzes verbunden sei.

Durch dieses Mitniederfallen des ausgefällten Salzes tritt ein grosser Uebelstand für die Analysen ein, indem die gefundenen Zahlen nie so scharf mit den theoretischen des reinen Salzes übereinstimmen können. Ausser dieser Unsicherheit tritt noch ein anderer Umstand ein, der in der grossen Schwierigkeit der vollständigen Zersetzung des Barytsalzes bei den Analysen seinen Grund hat. Wir wählten folgenden Weg zur Analyse dieser Verbindungen: Wir bestimmten zuerst den Verlust, den das Salz durch's Glühen in einem Platintiegel erleidet. Dieser Verlust ist Wasser, war aber zum Ausfällen ein Ammoniumoxydsalz genommen worden,

Wasser und Ammoniumoxyd. Der Rückstand wurde darauf in einem Becherglase mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure behandelt und eingedampft, so dass zuletzt die ganz concentrirte Schwefelsäure auf das Salz einwirken konnte. So stand es 2 bis 3 Tage auf der Kapelle, dann verdünnten wir mit Wasser, schritten zur Filtration, behandelten noch verschiedene Male den Niederschlag mit heissem Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure, worauf wir zuletzt den Niederschlag auf das Filter gaben und nun noch mit heissem Wasser auswuschen. — In allen von uns hier aufgestellten Berechnungen ist auf die kleine Beimengung des anderen Salzes keine Rücksicht genommen, und deswegen wird man bei allen Analysen weniger Baryt finden, als die Theorie des reinen Salzes verlangt.

Neutraler molybdänsaurer Baryt. Formel $= \dot{B}a\,\ddot{M}o$.

Setzt man zu irgend einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak, in welcher ein Ueberschuss von Ammoniak sich befindet, eine Lösung von Chlorbaryum hinzu, so scheidet sich augenblicklich dieses Salz aus. Man muss dann nur gleich zur Filtration schreiten, damit nicht der in der Lösung befindliche freie Baryt Kohlensäure aus der Luft absorbirt und mit niederfällt. Um ja ein ganz reines Salz zu erhalten, verfuhren wir folgendermaassen:

a) Eine Lösung des schon oben beschriebenen neutralen molybdänsauren Ammoniumoxyds wurde durch Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und, obgleich das Salz etwas löslich in Wasser ist, recht lange ausgewaschen.

b) Eine Lösung des oben angegebenen Doppelsalzes wurde mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und dann nur so viel Chlorbaryum-Lösung hinzugesetzt, dass noch ein kleiner Theil des Ammoniumoxydsalzes unzersetzt blieb. Nach der Fällung wurde augenblicklich zur Filtration geschritten, wobei der Zutritt der Luft so viel als möglich abgehalten wurde.

Dieses Salz bildet ein fein krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser, wasserfrei. Beim Glühen nimmt es eine blaugrüne Farbe an, die durch die reducirende Einwirkung der entweichenden Spuren von Ammoniak hervorgebracht wird. Nicht schmelzbar; es setzt sich sehr fest am Glase an.

Analyse I. Salz nach der Methode a) erhalten. 0,864 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,014 und gaben 0,634 schwefelsauren Baryt oder = 0,4262 Baryt.

Analyse II. 1,686 Grm. Salz nach der Methode b) verloren beim Glühen 0,0273 und gaben 1,2982 schwefelsauren Baryt oder gleich 0,846 Baryt.

Nehmen wir an, das der Glühverlust in Ammoniumoxyd besteht, so enthalten 100 Theile des Salzes:

	I.	II.
Baryt	49,323	50,177
Ammoniumoxyd	1,620	1,619
Molybdänsäure	49,057	48,204

und im geglühten Salze:

	I.	II.
Baryterde	50,137	51,003
Molybdänsäure	49,863	48,997.

Obgleich diese Analysen im Barytgehalte nicht genau übereinstimmen, was in der Schwierigkeit dieser Bestimmung seinen Grund hat, so führen wir doch beide Analysen an, weil aus denselben hervorgeht, dass immer eine bestimmte Quantität des Ammoniumoxydsalzes mit niederfällt. Der Glühverlust ist weder für mechanisch noch chemisch gebundenes Wasser zu halten, denn durch qualitative, freilich nicht quantitative Versuche haben wir uns von der Gegenwart des Ammoniaks überzeugt. Versucht man aber, mit diesen gefundenen Werthen eine atomistische Berechnung auszuführen, so findet man, dass ein Atom Ammoniumoxydsalz mit ungefähr 12 Atomen des Barytsalzes verbunden sein sollte.

Nach der Theorie ist die Zusammensetzung des neutralen molybdänsauren Baryts:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
1 At. Baryt	955,29	51,798	955,29	52,170
1 At. Molybdänsäure	888,966	48,202	875,829	47,830
	1844,256	100,000	1831,119	100,000.

Heine*) beschreibt einen basisch-molybdänsauren Baryt und führt selbst zwei Analysen des Salzes an. Die Analysen waren jedoch mit dem Salze von einer und derselben Bereitung angestellt. Vergleichen wir die von Heine angegebenen Charaktere seines Salzes mit unserm neutralen molybdänsauren Baryt,

*) Journal für praktische Chemie, 1836, Bd. IX, S. 204.

so stimmen sie sehr genau überein. Ausserdem haben wir versucht, nach Heine's Vorschrift das basische Salz darzustellen, allein immer haben wir nur das neutrale erhalten, und deswegen glauben wir, mit Recht an der Existenz dieses basischen Salzes zweifeln zu können.

Dreifach-molybdänsaurer Baryt. Formel $= \dot{Ba}\,\ddot{Mo}_3 + 3\,\dot{H}$.

Eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali wurde mit Chlorbaryum versetzt, wodurch ein weisser flockiger Niederschlag sich einstellte. Diese Fällung, die in reinem Wasser etwas löslich ist, gab nach dem Auswaschen und Trocknen eine gelblichweisse hornartige Masse, die sehr fest am Filter ansitzt und spröde ist. Beim Glühen verliert es Wasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten gelblich krystallinisch.

Analyse. 0,9854 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,0829 und gaben 0,347 schwefelsauren Baryt oder = 0,2261 Baryt.

Die Theorie und Analyse geben folgende procentische Werthe für das wasserhaltige Salz:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefund.
1 At. Baryt	955,290	24,125	955,290	24,368	22,946
3 At. Molybdänsäure	2666,966	67,353	2627,487	67,024	68,641
3 At. Wasser	337,437	8,522	337,437	8,608	8,413
	3959,693	100,000	3920,214	100,000	100,000

und für's wasserfreie Salz:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefund.
1 At. Baryt	955,290	26,373	955,290	26,663	25,054
3 At. Molybdänsäure	2666,966	73,627	2627,487	73,337	74,946
	3622,256	100,000	3582,777	100,000	100,000.

Baryt-Doppelsalz. Formel $= \dot{Ba}\,\ddot{Mo}_2 + \dot{Ba}\,\ddot{Mo}_3 + 6\,\dot{H}$.

Es wird durch Zersetzung des entsprechenden Ammoniumoxydsalzes mittelst Chlorbaryum erhalten, als ein flockiger weisser Niederschlag. Es ist unkrystallinisch, ziemlich leicht löslich in Wasser; es verliert beim Glühen Wasser mit Spuren von Ammoniak, schmilzt dabei und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Analyse. 0,872 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,0793 und gaben 0,3575 schwefelsauren Baryt oder = 0,233 Baryt.

Theorie und Analyse geben folgende procentische Werthe für das wasserhaltige Salz:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefund.
2 At. Baryt	1910,580	27,176	1910,580	27,433	26,714
5 At. Molybdänsäure	4444,830	63,224	4379,145	62,877	64,192
6 At. Wasser	674,874	9,600	674,874	9,690	9,094
	7030,284	100,000	6964,599	100,000	100,000

und für's wasserfreie Salz:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefund.
2 At. Baryt	1910,580	30,062	1910,580	30,376	29,393
5 At. Molybdänsäure	4444,830	69,938	4379,145	69,624	70,607
	6355,410	100,000	6289,725	100,000	100,000.

Versucht man das oben beschriebene Kali-Doppelsalz durch Chlorbaryum zu zerlegen, um das entsprechende Barytsalz darzustellen, und zwar so, dass man in eine verdünnte Lösung von Chlorbaryum das trockne Kalisalz nach und nach unter beständigem Umrühren hinzugiebt, so entsteht schnell ein voluminöser Niederschlag, der sich unter dem Mikroskope als lauter sechsseitige Blätter zu erkennen giebt. Dieses sich so bildende Salz hat aber wenig Bestand; es verliert bald seine voluminöse Eigenschaft, sinkt zusammen und bildet ein Gemenge von zwei Salzen, die sich durch's Mikroskop erkennen lassen. Das eine Salz ist unkrystallinisch, während das andere in kleinen, deutlich zu erkennenden sechsseitigen Prismen krystallisirt. Ob hier die Zersetzung in derselben Art wie beim Kalisalze erfolgt, vermögen wir nicht zu entscheiden, und wir haben, da dieses Gemenge von Salzen nicht zu trennen, keine weiteren Versuche damit angestellt.

Waren diese Salze hier alle durch doppelte Zersetzung erhalten worden, so kann man eine andere grosse Reihe von Barytsalzen dadurch darstellen, dass man irgend eins der früheren mit Salpetersäure oder Salzsäure behandelt. Dabei entstehen, je nach der Quantität der Säure, verschiedene saure Salze, von denen einige löslich, andere aber vollkommen unlöslich sind. Alle diese Verbindungen scheinen sich aber dadurch auszuzeichnen, dass sie krystallinisch sind.

Wir sind weiter auf diese Salze nicht eingegangen und haben nur ein solches Salz analysirt.

Neunfach-molybdänsaurer Baryt. Formel = $\dot{Ba}\,\ddot{Mo}_9 + 4\,\dot{H}$.

Dieses Salz erhielten wir bei der Behandlung des neutralen Salzes mit verdünnter Salpetersäure. Es krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen, die an beiden Enden mit geraden End-

flächen versehen sind. Dieses Salz ist in kaltem, warmem und selbst salpetersäurehaltigem Wasser unlöslich. Beim Glühen verliert es Wasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Da dieses Salz nur unvollkommen von Schwefelsäure oder einem Gemenge von Schwefelsäure mit Salpeter-Salzsäure zersetzt wird, so schmolzen wir es in einem Platintiegel mit saurem schwefelsaurem Kali zusammen, behandelten dann die Masse mit Wasser und bestimmten so den Baryt.

Analyse. 0,782 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0393 Wasser und gaben 0,120 schwefelsauren Baryt oder = 0,078 Baryt.

Die procentische Zusammensetzung des wasserhaltigen Salzes ist:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefund.
1 At. Baryt	955,290	10,156	955,290	10,256	9,999
9 At. Molybdänsäure	8000,694	85,061	7882,461	84,900	84,975
4 At. Wasser	449,916	4,783	449,916	4,844	5,026
	9405,900	100,000	9287,667	100,000	100,000

und des wasserfreien Salzes:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefund.
1 At. Baryt	955,290	10,667	955,290	10,808	10,528
9 At. Molybdänsäure	8000,694	89,333	7882,461	89,192	89,472
	8955,984	100,000	8837,751	100,000	100,000.

Bleioxydsalze.

Neutrales molybdänsaures Bleioxyd. Formel = $\dot{Pb}\,\ddot{Mo}$.

Das Bleioxyd scheint sich nicht in mehreren Verhältnissen mit Molybdänsäure vereinigen zu können, sondern in allen Fällen scheidet sich das neutrale Bleisalz aus. Zur Darstellung dieses Salzes fällten wir eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mittelst salpetersaurem Bleioxyd. Hierbei entsteht augenblicklich ein weisser flockiger Niederschlag, der schwer löslich in Wasser ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet dieses Salz ein weisses Pulver, das erst bei einer hohen Temperatur schmilzt. Es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten, denn beim Glühen verlor es nur 3,380 Procent, nachdem es vorher bei 100° getrocknet war, und diese Quantität Wasser entspricht nur einem $\frac{3}{4}$ Atom Wasser. Die Analyse dieses Salzes — wenn man nicht Hydrothionammoniak anwenden will — bietet auch Schwierigkeiten dar, indem die vollständige Trennung der Molyb-

dänsäure vom Bleioxyd nicht erreicht werden kann. In beiden Analysen haben wir einen Ueberschuss an Bleioxyd erhalten. Die Trennung bewirkten wir durch Behandlung des geglühten Salzes in einem Becherglase mit Schwefelsäure unter Beihülfe von Wärme.

In der ersten Analyse versuchten wir die Molybdänsäure direct zu bestimmen, durch Abdampfung der schwefelsauren Lösung und nachheriges Glühen unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Bei dieser Bestimmung ist aber ein grosser Verlust nie zu vermeiden, wie die Zahlen weiter unten darlegen.

Analyse I. 0,7367 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,023 und gaben 0,6082 schwefelsaures Bleioxyd oder = 0,4475 Bleioxyd und 0,2612 Molybdänsäure.

Analyse II. 1,5436 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,0446 und gaben 1,2609 schwefelsaures Bleioxyd oder = 0,9278 Bleioxyd.

Die gefundenen Werthe entsprechen folgenden procentischen Zahlen:

	I.	II.
Wasser	3,122	3,638
Bleioxyd	60,730	60,106
Molybdänsäure	36,148	36,256
	100,000	100,000.

Nehmen wir aber den Wassergehalt als von mechanischem herrührend, so finden wir nach den Analysen und nach der Theorie folgende procentische Zusammensetzung:

	Atomg. a.	Berechn.	Atomg. b.	Berechn.	Gefund. I.	II.
1 At. Bleioxyd	1394,645	61,072	1394,645	61,425	62,704	61,893
1 At. Molybdänsäure	888,966	38,928	875,829	38,575	35,449	—
	2283,611	100,000	2270,474	100,000	98,153.	

Silberoxydsalze.

Neutrales molybdänsaures Silberoxyd. Formel = $\dot{Ag}\,\ddot{Mo}$.

Fällt man eine Lösung von neutralem molybdänsaurem Kali durch salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen gelblichen flockigen Niederschlag, der durch die Einwirkung des Lichts nach und nach dunkler wird. Er ist wenig löslich in Wasser, aber leicht in salpetersäurehaltigem Wasser. Zur Analyse dieses Salzes wurde es nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° in Ammoniak gelöst und dann das Silber als Chlorsilber niedergeschlagen, wobei aber ein Ueberschuss von Salzsäure

hinzugesetzt werden muss, um alle Molybdänsäure in Auflösung zu erhalten. Wir versuchten hier durch Abdunstung des Filtrats, Abrauchung des Salmiaks und durch Behandlung mit einigen Tropfen Salpetersäure die Molybdänsäure direct zu bestimmen; allein diese Bestimmung ist noch viel unsicherer als die bei dem Bleisalze, da sich hier eine bedeutende Quantität Molybdän als irgend eine Chlorverbindung verflüchtigt, was sich uns durch das Papier, welches das Becherglas bedeckte, zu erkennen gab, indem dieses blau gefärbt wurde. —

Analyse. 0,2431 Grm. Salz gaben 0,1862 Chlorsilber oder = 0,1505 Silberoxyd. Aus der Lösung wurden durch Verdampfung derselben 0,051 Molybdänsäure erhalten, welche 20,971 Procenten entsprechen, und vergleichen wir diese Zahl mit der theoretischen Berechnung, so haben wir einen Verlust von 17,2 Procent Molybdänsäure erlitten.

Theorie und Analyse geben folgende Werthe in Procenten:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Silberoxyd	1449,660	61,988	1449,660	62,338	61,929
1 At. Molybdänsäure	888,966	38,012	875,829	37,662	—
	2338,626	100,000	2325,489	100,000.	

Saures molybdänsaures Silberoxyd.

Fällt man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht augenblicklich ein flockiger gelblich-weisser Niederschlag. Sammelt man diesen auf einem Filter und wäscht ihn gut aus, obgleich sich ein Theil in Wasser auflöst, so scheint man unter verschiedenen Umständen verschiedene Verbindungen zu erhalten, wie aus den Analysen hervorgeht. Diese Salze sind wasserfrei.

Analyse I. 0,7694 Grm. Salz gaben 0,3783 Chlorsilber oder = 0,305 Silberoxyd.

*Analyse II.**) 0,8353 Grm. Salz gaben 0,4195 Chlorsilber oder = 0,3392 Silberoxyd.

Analyse III. 1,025 Grm. Salz gaben 0,5148 Chlorsilber oder = 0,4162 Silberoxyd.

Analyse IV. 2,0109 Grm. Salz gaben 1,0235 Chlorsilber oder = 0,8274 Silberoxyd.

---

*) Das Salz zu den Analysen II u. III war von derselben Bereitung.

100 Theile des Salzes enthalten Silberoxyd:

I.	II.	III.	IV.
39,754	40,605	40,608	41,143.

Versucht man mit diesen Werthen die atomistische Zusammensetzung des Salzes zu bestimmen, so stimmt am besten die Formel $\dot{Ag}\,\ddot{Mo}_3 + \dot{Ag}\,\ddot{Mo}_2$ überein, welche folgende Zahlenwerthe in Procenten giebt:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
2 At. Silberoxyd	2899,320	39,478	2899,320	39,834
5 At. Molybdänsäure	4444,830	60,522	4379,145	60,166
	7344,150	100,000	7278,465	100,000.

Zweiter Theil.

Verhalten der Molybdänsäure zur Phosphorsäure.

Obgleich das Verhalten der Molybdänsäure zur Phosphorsäure nicht im innigsten Zusammenhange mit dem eigentlichen Ziele unserer Arbeit stand, so hatten wir doch so oft Gelegenheit, auf diesen Gegenstand hingeleitet zu werden, dass wir es für nöthig hielten, hierüber einige Versuche anzustellen. Dieses Verhalten ist so eigener Art und so verwickelt, dass es noch einer viel gründlicheren Bearbeitung, als von uns geschehen konnte, bedarf; da wir aber hier einige Erscheinungen beobachtet haben, die bis jetzt von Keinem angegeben worden sind, so halten wir es für wichtig, alles von uns Beobachtete hier mitzutheilen. Schon früher ist auf das merkwürdige Verhalten der Molybdänsäure zur Phosphorsäure von anderen Chemikern hingewiesen worden, doch nur immer sehr kurz in wenigen Zeilen, die wir deswegen zuerst anführen.

Berzelius*) schreibt: „Wenn man Molybdänsäure noch feucht in Phosphorsäure einträgt, so wird sie sogleich citronengelb. Mit Hülfe von Wärme löst sie sich alsdann auf. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos und hinterlässt nach dem Verdunsten eine wasserklare zähe Masse, die keine Zeichen von Krystallisation zeigt und einen stark zusammenziehenden Geschmack besitzt. Sie wird sowohl von Wasser als auch von Weingeist leicht aufgelöst. Der letztere löst sie mit gelber Farbe, wird blau beim Verdunsten und hinterlässt einen braunen undurchsichtigen Rück-

*) Berzelius's Lehrbuch der Chemie, 1845. Bd. 3, S. 1044.

stand, der sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. Wird Molybdänsäure im Ueberschuss mit Phosphorsäure digerirt, so wird die letztere ausgefällt und bildet mit Molybdänsäure ein citronengelbes, so zu sagen basisches, in Wasser unlösliches Salz." —

Diese Beobachtungen von Berzelius finden wir von L. Gmelin*) wiedergegeben, ausserdem hat aber Gmelin noch folgende Erscheinung beobachtet und beschrieben, die wir auch mit seinen eigenen Worten schreiben**): „Fügt man zu einer concentrirten Lösung des molybdänsauren Ammoniaks zuerst sehr wenig Phosphorsäure, hierauf grössere Mengen von Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure, oder zuerst eine dieser Säuren und hierauf wenig Phosphorsäure, so fällt um so schneller, je concentrirter die Flüssigkeit, ein citronengelbes Krystallpulver nieder. Dasselbe hält neben der Molybdänsäure etwas Ammoniak, aber keine, oder nur höchst wenig Phosphorsäure. Es bildet mit Kali unter Ammoniakentwickelung eine farblose Lösung, aus welcher es selbst nach längerem Kochen durch Salzsäure wieder gefällt wird; wird aber diese Lösung in Kali zur Trockne abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst, so bewirkt Salzsäure blos noch eine gelbe Färbung, aber Salzsäure nebst Salmiak giebt wieder gelbes Pulver. — Das gelbe Pulver giebt mit erhitztem Vitriolöl eine farblose Lösung, durch Wasser nicht fällbar. Es löst sich nicht merklich in kaltem Wasser, verdünnter Schwefel-, Salz-, Salpeter-Säure, höchst wenig ohne Farbe in kochendem Wasser. *Gm.*" –

Gehen wir nun über zu den von uns beobachteten Erscheinungen.

Behandelt man Molybdänsäure, wie sie nach dem Glühen aus einem reinen Ammoniumoxydsalze erhalten wird, mit Phosphorsäure im Ueberschuss, so löst sich bei gewöhnlicher Temperatur fast nichts auf und die Molybdänsäure bleibt unverändert am Boden des Gefässes liegen. Erhitzt man aber Alles, so erfolgt bald eine vollkommene und farblose Auflösung, die beim schnellen Eindampfen eine farblose glasartige, nicht krystallinische Masse bildet. Setzt man zu dieser aber etwas Wasser hinzu, oder lässt man sie an der Luft langsam Feuchtigkeit an-

*) Handbuch der Chemie von L. Gmelin. Heidelberg 1844. Bd. 2, S. 501.

**) Ebendaselbst S. 511.

ziehen, so nimmt sie eine schöne blaue Farbe an, die jedoch beim Eindampfen wieder verschwindet. Nimmt man dagegen zum Versuch einen Ueberschuss an Molybdänsäure und setzt nach und nach einige Tropfen Phosphorsäure und Salpetersäure hinzu (Salpetersäure wenden wir deswegen an, um nur ja alles Molybdän als Molybdänsäure zu haben), so verwandelt sich zuerst bei Einwirkung von Wärme die Farbe der Molybdänsäure in eine citronengelbe. Nach und nach nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an, während ein Theil der Molybdänsäure unverändert, ein anderer Theil in ein gelbes Pulver verwandelt ist. Wenn nichts mehr aufgelöst wird, so filtrirt man die Lösung ab. Verdampft man diese Lösung bis zur Trockne, um alle Salpetersäure zu vertreiben, so erhält man eine gelblich-weisse unkrystallinische Masse, welche sowohl in Wasser als auch in stärkerem oder schwächerem Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Erwärmt man aber die trockne Masse längere Zeit hindurch, so nimmt sie nach und nach eine dunklere gelbe Farbe an, bleibt aber dabei immer löslich in Wasser. Hatte sich schon gleich bei der Behandlung von Molybdänsäure mit wenig Phosphorsäure ein Theil als ein gelbes unlösliches Pulver ausgeschieden, so bildet sich beim jedesmaligen Abdampfen der Lösung noch etwas davon, wobei es einerlei ist, ob man das Abdampfen im Wasserbade oder auf dem Sandbade vornimmt. Erhitzt man aber die trockne Masse etwas stärker in einem Platintiegel, so nimmt sie eine grüne Farbe an, und steigert man die Temperatur, so schmilzt sie, fliesst ruhig und erstarrt beim Abkühlen zu einer glasartigen, dunkelblau oder dunkelgrün gefärbten Masse. Steigert man dabei die Temperatur so hoch, dass der Tiegel in's Rothglühen gelangt, so verflüchtigt sich etwas Molybdänsäure. Diese gefärbte Masse ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Mit kochendem Wasser bildet sie eine gefärbte Lösung, die, wenn man sie unter Zutritt der Luft abdampft, erst farblos wird und dann wieder die gelbe Farbe annimmt. Das Erscheinen der gelben Farbe kann man durch einige Tropfen Salpetersäure augenblicklich hervorrufen. —

Diese mehr oder weniger gelbe Vereinigung von Phosphorsäure und Molybdänsäure ist in Ammoniak leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löslich. Setzt man aber zu dieser concentrirten Lösung entweder Schwefel-, Salz-, oder am besten Salpeter-Säure, so entsteht ein citronengelber Niederschlag, sowie die Flüssig-

keit eine saure Reaction annimmt. Hier treten also gar nicht die Erscheinungen auf, die wir schon oben bei der Behandlung von Lösungen reiner Molybdänsäure in Ammoniak beschrieben haben. Scheiden sich dort saure Salze, theils krystallinisch, theils unkrystallinisch, mit weisser Farbe aus, so erhält man hier, einerlei welche Säure und einen wie grossen Ueberschuss von Säure man anwendet, immer einen gelben Niederschlag. Ausserdem, sind alle Verbindungen von Molybdänsäure mit Alkalien in einem Ueberschuss von Salzsäure vollkommen leicht löslich, so ist dagegen diese gelbe Fällung unlöslich. — Sammelt man diesen gelben Niederschlag auf einem Filter, so geht die Mutterlauge mit gelber Farbe durch und beim Abdampfen derselben kann man noch etwas mehr von diesem gelben Salze erhalten (dass dieses ein Salz ist, werden wir weiter unten zeigen), so dass zuletzt die Flüssigkeit vollkommen farblos wird. Beim Auswaschen mit reinem Wasser geht der Niederschlag leicht durch's Filter mit hindurch, doch dieses verhindert man durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Die farblose, einen grossen Ueberschuss an Salpetersäure haltende Mutterlauge giebt beim Abdampfen eine farblose glasartige Masse, aus der man durch Ammoniak und Salpetersäure nichts mehr vom gelben Salze fällen kann. Nichtsdestoweniger enthält dieser Rückstand Molybdänsäure und Phosphorsäure und verhält sich zur Hitze ganz eben so, wie früher vom gelben Salze angegeben worden ist. Die Quantität des Nichtgefällten ist aber im Vergleich zum Gefällten sehr unbedeutend; allein spätere neue Versuche müssen zeigen, wie dieses verschiedene Verhalten zu erklären sei. Vielleicht spielt in diesen Verbindungen der Zustand der Phosphorsäure eine sehr wichtige Rolle, ob wir hier a-, b- oder c-Phosphorsäure haben. —

Diese Methode zur Darstellung der gelben unlöslichen Verbindung wählten wir, um ja sicher ein ganz reines Präparat zu erhalten; allein wie aus den Analysen, die weiter unten folgen, zu ersehen ist, kann man dasselbe Salz viel einfacher und schneller so darstellen: Man löst Molybdänsäure in einem Ueberschuss von Ammoniak auf, setzt alsdann einige Tropfen einer phosphorsauren Natronlösung hinzu, erwärmt die Flüssigkeit und fügt nun einen Ueberschuss einer der oben angegebenen Säuren hinzu. Das gelbe Salz schlägt sich augenblicklich und mit denselben

Eigenschaften nieder. Das Erwärmen der Lösung vor dem Zusatz der Säure bewirkt, dass die Ausfällung des Salzes rascher und vollständiger erfolgt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung dieses Salzes haben wir folgende Analysen ausgeführt.

Analyse I. 1,2258 Grm. Salz, bereitet nach der ersten Methode und bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure 1,1095 Molybdänsäure und Phosphorsäure. Diesen Rückstand lösten wir in Ammoniak, fällten durch Hydrothionammoniak und Salzsäure das Molybdän als Schwefelmolybdän, filtrirten und bestimmten im Filtrat, nachdem es etwas eingedampft und Salmiaklösung hinzugesetzt war, die Phosphorsäure durch Magnesia. Das Gewicht der geglühten phosphorsauren Magnesia betrug 0,0699 oder = 0,0445 Phosphorsäure.

100 Theile des Salzes enthalten demnach:

Ammoniumoxyd + Wasser	9,488
Phosphorsäure	3,631
Molybdänsäure	86,881
	100,000.

Analyse II. 4,7247 Grm. Salz, nach der zweiten Methode bereitet und bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,478 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser. Die Phosphorsäure wurde nicht bestimmt.

100 Theile enthalten demnach:

Ammoniumoxyd + Wasser	10,117
Molybdänsäure und Phosphorsäure	89,883
	100,000.

In dieser Analyse ist der Glühverlust etwas zu hoch ausgefallen, doch das hat seinen Grund in der schweren vollständigen Oxydirung der rückständigen Masse, die zum Theil noch aus Molybdänoxyd bestand.

Aus der Analyse I scheint zu folgen, dass die Phosphorsäure nicht zu den wesentlich constituirenden Bestandtheilen nach den gewöhnlichen chemischen Vereinigungs-Gesetzen in diesem Salze gehört, und vernachlässigt man sie daher, so zeigt es sich, dass beide Analysen ziemlich genau mit der theoretischen Berechnung eines fünffach-molybdänsauren Ammoniumoxyds übereinstimmen. Dieses Salz giebt folgende procentische Werthe:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
1 At. Ammoniumoxyd	324,980	6,656	324,980	6,747
1 At. Wasser	112,479	2,304	112,479	2,335
5 At. Molybdänsäure	4444,830	91,040	4379,145	90,918
	4882,289	100,000	4816,604	100,000.

Dieses in Wasser und Säuren unlösliche Salz erscheint selbst unter dem Mikroskope bei Anwendung einer starken Vergrösserung unkrystallinisch, als aus lauter kleinen Kugeln bestehend; behandelt man es mit Kali, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine farblose Lösung. Zur Wärme zeigt dieses Salz ein eigenthümliches Verhalten. Erhitzt man das Salz längere Zeit hindurch in einem verschlossenen Platintiegel bei einer Temperatur, die nicht bis zum Rothglühen gehen darf, so entweicht alles Ammoniak und Wasser, während im Tiegel eine ungeschmolzene Masse von theils brauner, theils grauer Farbe zurückbleibt. Behandelt man diesen Rückstand mit concentrirter Salpetersäure, so findet bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr unbedeutende Einwirkung statt; erwärmt man nun aber, so tritt für einige Augenblicke eine Einwirkung unter Entwickelung von salpetriger Säure ein, die aber bald wieder aufhört. Ist dieses geschehen, so besitzt die Flüssigkeit eine schöne gelbe Farbe, während am Boden ein graublaues Pulver liegt, welches von Salpetersäure nicht mehr angegriffen wird. Das Unlösliche verhält sich wie Molybdänsäure, ist in Kali und in Ammoniak löslich und giebt, wenn man dann eine Säure hinzusetzt, wieder das gelbe Salz. — Die gelbe Lösung aber besitzt vollkommen andere Eigenschaften. Ist diese Lösung verdünnt, so verliert sie in der Kälte die gelbe Farbe und wird farblos; sowie man sie wieder erwärmt, tritt die Färbung wieder deutlich hervor. Dampft man diese Lösung, die einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthält, ab, so erhält man, wenn die Lösung ziemlich weit concentrirt ist, beim Abkühlen eine Krystallisation, die unter dem Mikroskope als kleine Rhomboëder erscheint. Diese Verbindung hat wenig Bestand; sowie die Masse Wasser anzieht, lösen sich alle Krystalle auf und nun krystallisirt eine andere Verbindung in regelmässigen Octaëdern heraus. Diese beiden Salze sind aber sehr leicht löslich, und wir konnten leider nicht eine so grosse Quantität eines reinen Präparates erhalten, als zu einer Analyse nöthig war. —

Dampft man aber diese gelbe Flüssigkeit noch weiter ein,

so geht das gelbe krystallinische Salz nach und nach in dieselbe unkrystallinische gelbe Verbindung über, die wir schon oben bei der Behandlung von Phosphorsäure mit Molybdänsäure erwähnt haben. —

Behandelt man das gelbe Ammoniumoxydsalz in der Wärme mit einem Ueberschuss von Kali, so lange bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht und zum Theil abgedunstet worden ist, so erhält man eine farblose Lösung. Setzt man hierzu Salpetersäure, so entsteht, sowie die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt, ein gelber krystallinischer Niederschlag, der in einem Ueberschuss von Säure unlöslich ist. Diese Fällung sammelt und wäscht man eben so aus, wie beim Ammoniumoxydsalze angegeben worden ist.

Dieses gelbe Salz krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung, ist in Wasser unlöslich, verliert beim Glühen sein Wasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch und mit gelber Farbe.

Analyse. 1,472 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,072 Wasser und gaben 0,306 schwefelsaures Kali oder = 0,1654 Kali. Im schwefelsauren Kali sind aber auch die Spuren von phosphorsaurem Kali enthalten. —

Die procentische Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes ist demnach:

Kali	11,234
Molybdänsäure	83,875
Wasser	4,891
	100,000.

Das wasserfreie Salz enthält also:

Kali	11,812
Molybdänsäure	88,188
	100,000.

Die Molybdänsäure ist in dieser Analyse durch den Verlust bestimmt worden.

Diese Zahlenwerthe entsprechen dem oben angegebenen fünffach-molybdänsauren Kali, nur mit dem Unterschiede, dass dieses bei 100° getrocknete Salz 4,891 Procent Krystallwasser enthält, die 2 At. Wasser entsprechen. Die theoretische berechnete Zusammensetzung des Salzes ist:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
1 At. Kali	588,856	11,198	588,856	11,339
5 At. Molybdänsäure	4444,830	84,524	4379,145	84,329
2 At. Wasser	224,958	4,278	224,958	4,332
	5258,644	100,000	5192,959	100,000.

Löst man das gelbe Ammoniumoxydsalz in Ammoniak auf und setzt man dann Chlorbaryum hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt und auswaschen kann. Dieses so erhaltene Barytsalz besitzt dieselben Eigenschaften wie der im ersten Theile angeführte neutrale molybdänsaure Baryt, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass, wenn man zu diesem weissen Pulver eine Säure hinzusetzt, es augenblicklich eine gelbe Farbe annimmt.

Wir haben zwei Analysen dieses Salzes von verschiedener Bereitung ausgeführt.

Analyse I. 0,780 Grm. Salz verloren 0,0143 Grm. beim Glühen und gaben 0,5994 schwefelsauren Baryt oder = 0,3905 Baryt.

Analyse II. Da wir auch in diesem Salze die Quantität der Phosphorsäure zu bestimmen wünschten, so führten wir nach folgender Methode die Analyse aus. Nachdem durch's Glühen des Salzes der Verlust an Ammoniak bestimmt worden war, übergossen wir das Pulver in einem Becherglase mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Hydrothionammoniak. Hierdurch erhielten wir alles Molybdän und die Phosphorsäure in Lösung, die eine dunkel braunrothe Farbe annahm, während der schwefelsaure Baryt als unlöslich auf einem Filter gesammelt werden konnte. Der so erhaltene schwefelsaure Baryt liess sich leicht vollständig auswaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, das hierdurch ausgeschiedene Schwefelmolybdän auf einem Filter gesammelt und das Filtrat eingedampft. Zu diesem Filtrat, das nun die Phosphorsäure enthielt, wurde erst Ammoniak im Ueberschuss und darauf schwefelsaure Magnesia hinzugesetzt, wodurch phosphorsaure Magnesia niederfiel, die nach 24 Stunden abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wurde. Bei dieser Analyse verloren 0,937 Grm. Salz beim Glühen 0,015, gaben 0,7279 schwefelsauren Baryt oder = 0,4736 Baryt und 0,016 phosphorsaure Magnesia oder = 0,0102 Phosphorsäure.

100 Theile des Salzes nach dem Trocknen bei 100° enthalten demnach:

	I.	II.
Baryt	50,074	50,543
Ammoniumoxyd	1,833	1,601
Molybdänsäure	48,093	46,769
Phosphorsäure		1,087
	100,000	100,000

und das wasserfreie Salz:

	I.	II.
Baryt	51,009	51,366
Molybdänsäure	48,991	47,530
Phosphorsäure		1,104
	100,000	100,000.

Diese Zahlen stimmen fast ganz genau mit denjenigen überein, die wir im ersten Theile unserer Abhandlung für die Zusammensetzung des neutralen molybdänsauren Baryts gefunden und angegeben haben. —

Aus den Analysen dieser Salze und aus den übrigen Erscheinungen geht nun auf's Unzweideutigste hervor, dass die Phosphorsäure nur in sehr geringer Quantität in der Verbindung mit Molybdänsäure enthalten ist und dass sie, wie es scheint, in verschiedenen Mengen vorkommt. Hierdurch entsteht die Frage: was für eine Rolle spielt die Phosphorsäure in diesen Verbindungen, und als was haben wir die so umgewandelte Molybdänsäure anzusehen? Kann man in dieser Molybdänsäure einen anderen allotropischen Zustand annehmen und muss man sie dann zum Unterschiede von der gewöhnlichen Molybdänsäure mit dem Zeichen b-Molybdänsäure = b M̈o bezeichnen?

Wir haben mannigfaltige Versuche angestellt, um vermittelst anderer Körper als Phosphorsäure die Molybdänsäure in ihren anderen Zustand umzuwandeln. Die einzelnen Versuche anzuführen, glauben wir, ist nicht nöthig, indem wir zu dem Resultat dabei kamen, dass, wenn wir ganz reine Molybdänsäure anwendeten, in der wir uns von der Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugt hatten, so konnten wir keine Verwandlung zu Werke bringen. Dagegen ist aber die Neigung der Phosphorsäure, mit Molybdänsäure gelbe Lösungen oder gelbe Niederschläge zu erzeugen, so gross, dass wir die Molybdänsäure für das empfindlichste Reagens für Phosphorsäure ansehen, denn in Fällen, wo wir durch andere Reagentien nur ungewisse Anzeichen der Ge-

genwart von Phosphorsäure erhielten, trat mit Molybdänsäure ganz scharf und schnell die Reaction ein. Wir glauben somit, dass die Molybdänsäure ein wichtiges Reagens in der qualitativen Chemie werden wird. —

Die Phosphorsäure, die eine so wichtige Rolle, sowohl im pflanzlichen als auch im thierischen Organismus spielt, haben wir mit Hülfe dieser Reaction als ganz allgemein verbreitet in der Natur gefunden. Alle Bergarten, alle Feldspathe, welche wir untersucht haben, enthalten Phosphorsäure, und dieses mit der Molybdänsäure nachzuweisen, ist im höchsten Grade einfach. —

Das Schwefelmolybdän, welches wir zu unserer Arbeit anwendeten, war ausnehmend rein, nur hin und wieder konnten wir in demselben kleine Beimengungen von Bergart, von Quarzstücken oder Feldspath bemerken. Stellten wir uns aber aus diesem Mineral durch Rösten und nachheriges Auflösen in Ammoniak ein unreines molybdänsaures Ammoniumoxyd dar, so enthielt dieses immer kleine Beimengungen von Phosphorsäure. Um diese Verunreinigungen zu entdecken, hat man nur nöthig, zur concentrirten Lösung dieses Salzes einen Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure hinzuzusetzen; augenblicklich nimmt die Lösung eine gelbe Färbung an, und entweder zur selben Zeit oder nach einigen Minuten entsteht ein gelber Niederschlag von b-molybdänsaurem (phosphor-molybdänsaurem) Ammoniumoxyd. —

Oder nimmt man die Thonerde, die man bei den Analysen von Feldspatharten erhält, löst sie in einer Säure auf, setzt dann zuerst reines molybdänsaures Ammoniumoxyd hinzu und dann einen Ueberschuss einer Säure, so entsteht augenblicklich eine starke gelbe Fällung. Versucht man in derselben Thonerde durch Magnesialösung die Phosphorsäure nachzuweisen, indem man vorher durch einen Zusatz von Weinsäure die Fällung der Thonerde durch Ammoniak verhindert, so tritt erst nach einigen Stunden die Reaction ein und dann immer sehr unvollständig. —

Die Phosphorsäure hat eine so grosse Neigung, der Molybdänsäure in alle Verbindungen zu folgen, dass wir keinen anderen Weg als die Darstellung eines künstlichen Schwefelmolybdäns auf trocknem oder nassem Wege zur Erhaltung einer reinen Molybdänsäure angeben können.

Bei der Zersetzung des Kali-Doppelsalzes, das man durch

ie Einwirkung von Salpetersäure auf eine Lösung von Molybdän-
äure in Kali, wie wir schon oben beschrieben, erhielten, durch
Vasser in dreifach-molybdänsaures Kali, welches herauskrystal-
sirt, während ein neutrales Kalisalz in Lösung bleibt, folgen
uch Spuren von Phosphorsäure dieser unlöslichen Verbindung.
ie Gegenwart der Phosphorsäure lässt sich hier am besten in
em aus diesem Salze dargestellten Silbersalze nachweisen. Zer-
etzt man nämlich ein solches Silbersalz durch Salzsäure, filtrirt
as ausgeschiedene Chlorsilber ab, dampft dann unter Zusatz ei-
iger Tropfen Ammoniak die Lösung ein, so bildet sich immer
in gelber Niederschlag vom Ammoniaksalze. Dieser Niederschlag
t freilich im gegenwärtigen Falle sehr unbedeutend, hat keinen
influss auf die Analysen, doch deutlich genug, um die Gegenwart
er Phosphorsäure darzulegen.

Dritter Theil.

Atomgewichts-Bestimmung des Molybdäns.

Wir werden hier eine grosse Reihe von Versuchen, die von uns
ır sichern Atomgewichts-Bestimmung des Molybdäns angestellt
orden, beschreiben. Führten freilich die meisten dieser Ver-
ıche nicht zum gewünschten scharfen Resultate, nach welchem wir
rebten, so werden sie aus verschiedenen Gründen nichtsdesto-
eniger von wissenschaftlichem Interesse sein. Leiteten sie nicht
m Atomgewichte, indem sie theils nicht so genau, als wir er-
ırteten, waren, theils Abweichungen von den vorher angenom-
enen Theorien ergaben, so bleiben sie doch, gestützt auf's ge-
ıdene Atomgewicht des Molybdäns, quantitative Resultate, die
s zeigen, wie sich verschiedene Verbindungen des Molybdäns
verschiedenen Agentien verhalten.

Das Atomgewicht des Molybdäns wurde im Jahre 1818 von
erzelius*) dadurch bestimmt, dass er eine bestimmte Quantität
petersauren Bleioxyds mit neutralem molybdänsaurem Ammo-
mmoxyd ausfällte und aus der so erhaltenen Menge von molyb-
nsaurem Bleioxyd das Atomgewicht berechnete.

---

*) *Afhandlingar in Fysik, Kemi och Mineralogie af Berzelius i Hisinger. Stockholm 1818. 5. delen, S. 475,* oder Schweig-
r's Journal für Chemie und Physik, 1818. Bd. XXII, S. 51.

Berzelius selbst schreibt aber über diese Bestimmung in seinem Lehrbuche der Chemie, 1845, Bd. 3, S. 1208 Folgendes: „Die angewandte Methode zur Bestimmung des Atomgewichts ist weit davon entfernt, zuverlässig zu sein, und die gefundene Zahl ist viel fehlerhafter als die auf dieselbe Weise bestimmte Atomgewichtszahl des Chroms. Das Atomgewicht des Molybdäns erfordert also neue, auf anderen Wegen vorgenommene Versuche. Es ist wahrscheinlich, dass sich die Molybdänsäure durch Wasserstoffgas reduciren lässt, und dann wird die Atomzahl einigermaassen genau zu erhalten sein, zumal wenn man die Säure nach der Abwägung, um ihre Flüchtigkeit zu verhindern, sich mit Ammoniakgas sättigen lässt, dann das Ammoniaksalz durch Erhitzen zersetzt und das zurückbleibende, nicht flüchtige Oxyd in Wasserstoffgas glüht.“ — Legt somit Berzelius selbst kein grosses Gewicht auf seine Atomgewichts-Bestimmung, welche auch nur auf einen einzigen Versuch gegründet ist, so muss man doch bewundern, wie er zu der Zahl 596,101 gelangt ist, indem diese nur wenig von dem von uns gefundenen Atomgewichte abweicht.

Da Berzelius auf die Reduction der Molybdänsäure durch Wasserstoffgas hinzeigt, so war es sehr natürlich, dass wir zuerst diese Versuche vornahmen und eben so auch jetzt mit ihrer Beschreibung beginnen.

Verhalten der Molybdänsäure zu Wasserstoffgas.

Versuch I. Molybdänsäure wurde in einer Reductionsröhre in einem Strome von trockner Luft erhitzt, theils um so alle Flüchtigkeit zu vertreiben, theils um ja sicher zu sein, dass alles Molybdän zu Molybdänsäure oxydirt war. Wir bemerken hierbei, dass sich die Molybdänsäure als eine sehr wenig hygroskopische Substanz auszeichnet.

3,0388 Grm. dieser Molybdänsäure wurden mit trocknem Wasserstoffgas behandelt, wobei keine stärkere Hitze als die, welche eine gewöhnliche Spirituslampe geben kann, benutzt wurde. Die Reduction trat gleich ein, es entwickelte sich eine grosse Menge Wasser, die aber bald abnahm und nach Verlauf von 1½ Stunde fast ganz aufgehört hatte. Als dieser Punct eingetreten war, liessen wir die Röhre erkalten, verdrängten dann das in der Röhre befindliche Wasserstoffgas durch trockne Luft und wogen den Rückstand. DasGewicht dieses betrug 2,6846 Grm., er sah rothbraun

aus. Darauf wurde die Reduction mit Hülfe einer Lampe mit doppeltem Luftzuge fortgesetzt, wobei gleich wieder grössere Quantitäten von Wasser weggingen, und obgleich unter diesen Bedingungen die Reduction noch 8 Stunden lang fortgesetzt wurde, so zeigte sich doch immer noch ein Anflug von Wasser. Durch dieses anhaltende heftige Glühen war das Glas nach und nach so mürbe und krystallinisch geworden, dass die Röhre beim Abkühlen zersprang. Der Inhalt der Kugel hatte theils eine braune, theils eine graue, metallisch glänzende Farbe. — Die zum Versuche genommene Quantität Säure hatte nach der ersten Wägung 0,3548 Sauerstoff oder 11,656 Procent verloren; dieses Resultat stimmt aber ziemlich genau damit überein, dass die Molybdänsäure bei der Reduction mit Wasserstoffgas bei einer niedrigen Temperatur 1 Atom Sauerstoff verliert und in das Oxyd, welches Berzelius Molybdänoxyd nennt, übergeht. Es kann aber auch so dargestellt werden, dass 2 Atome Molybdänsäure = 2 M̈o in molybdänsaures Molybdänoxydul = Ṁo M̈o übergeführt werden.

Nehmen wir dieses an, so müssen 100 Theile Molybdänsäure geben:

	Atomg. a.	Atomg. b.	Gefunden.
Molybdänoxyd	88,751	88,582	88,344.

Versuch II. 2,1927 Grm. Molybdänsäure wurden während 9 Stunden der Einwirkung von Wasserstoffgas ausgesetzt, unter Anwendung der stärksten Rothglühhitze, die eine Lampe mit doppeltem Luftzuge geben kann. Der Verlust an Sauerstoff betrug hier 0,3793 oder 17,298 Procent und der Inhalt der Kugel hatte fast durch und durch eine graue, metallisch glänzende Farbe angenommen, nur in der Mitte der Masse waren noch einige Puncte mit brauner Farbe. Diesem Gewichts-Verlust, den wir bei dieser Reduction erhielten, entspricht, dass 2 At. Molybdänsäure = 2 M̈o zu Molybdänoxyd-oxydul = Ṁo M̈o reducirt worden sind. Diese Formel kann man auch M̈o schreiben und dann entspricht sie einem Sesquioxyde, welches wir bei vielen Metallen vorfinden. Man kann auch annehmen, dass 4 At. M̈o durch die Reduction zu $\dot{M}o_2$ M̈o verwandelt worden sind, und diese Bezeichnungsweise legt besser das Reductionsphänomen im Vergleich mit dem vorigen Versuche und in Betrachtung dessen, was bei der Behand-

lung des sauren Kali- oder Natronsalzes mit Wasserstoffgas angeführt wurde, dar. Sei nun die theoretische Betrachtung dieses Reductionsversuches, welche sie wolle, so bleibt doch das procentisch berechnete Resultat immer dasselbe und 100 Theile Molybdänsäure geben:

Atomg. a.	Atomg. b.	Gefunden.
83,126	82,873	82,702.

Haben hier in diesem Versuche 2 At. Molybdänsäure 3 At. Sauerstoff verloren und sind dadurch in die Verbindung $\ddot{M}o$ verwandelt worden, so ergiebt sich für das Atomgewicht des Molybdäns die Zahl 567,137, welche nicht sehr von dem eigentlichen von uns gefundenen Atomgewichte abweicht. Nichtsdestoweniger erachteten wir es für unnütz, diese Reductionsversuche noch zu wiederholen, da sie wegen der langen Zeit, die sie dauern, und wegen der hohen Temperatur, die auf's Glas einwirken muss, nie so genaue Resultate geben können, um darauf die Atomgewichts-Bestimmung zu gründen.

Aus diesen beiden so eben beschriebenen Versuchen glauben wir den Schluss folgern zu können, dass die Molybdänsäure, der reducirenden Einwirkung von Wasserstoffgas bei der höchsten Temperatur, die das Glas verträgt, ausgesetzt, bis zu ihrem niedrigsten Oxydationsgrade und somit nicht bis zum Metall reducirt werden kann.

Versuche mit Schwefelwasserstoffgas.

Wenn gleich die Behandlung von Molybdänsäure oder neutralem und dreifach-saurem Kalisalze mit Schwefelwasserstoffgas nicht zu dem gehofften Ziele führten, so bieten sie doch verschiedene interessante Erscheinungen dar und werden deswegen hier beschrieben.

Verhalten der Molybdänsäure zu Schwefelwasserstoffgas.

2,739 Grm. getrockneter und ausgeglühter Molybdänsäure wurden in einer Reductionsröhre der Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt. Sowie das Gas mit der Säure in Berührung kam, trat unter Erwärmung eine Einwirkung ein, indem die Farbe der Säure in eine schwarze überging; doch hörte dieses bald wieder auf. Erwärmt man nun aber die Kugel, so findet augenblicklich eine Bildung und Entwickelung von Was-

ser statt und die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases geschieht so energisch, dass, wenn man keinen zu schnellen Strom vom Gase anwendet, aller Schwefelwasserstoff absorbirt wird. Der ganze Versuch dauert sehr lange; am Anfange bedarf man nur die Wärme einer kleinen Spirituslampe, nach und nach muss man aber die Temperatur steigern und zuletzt die stärkste Hitze, die eine Lampe mit doppeltem Luftzuge geben kann, anwenden. Es scheint, dass sich bei dieser Zersetzung am Anfange ein Oxysulphuret bildet, welches dann später sehr schwer zu zersetzen ist. Nachdem die Operation bei starker Rothglühhitze 21 Stunden lang fortgesetzt war, konnten wir keine Wasserbildung mehr beobachten, allein nichtsdestoweniger konnten wir nicht zwei übereinstimmende Wägungen erhalten. Der Unterschied zwischen zwei Wägungen ging bis 0,0006 Grm. Die Ursachen dieser Abweichungen konnten wir bei Anstellung dieses Versuches nicht erklären, allein später fanden wir die Quelle und kommen darauf bei den folgenden Versuchen zurück.

Nachdem die Reductionsröhre im Strome von Schwefelwasserstoffgas vollständig erkaltet war, verdrängten wir dieses Gas durch trockne Luft und führten dann die Wägung so rasch als möglich aus. Nach beendigter Behandlung gaben 2 auf einander folgende Wägungen folgende Werthe: 3,0545 Grm. und 3,0551 Grm., Mittel aus beiden = 3,0548.

Nehmen wir an, dass in diesem Versuche alle Molybdänsäure durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelmolybdän = Mo S_2 verwandelt worden sei, — wir werden in der Folge zeigen, dass dieses so gebildete Schwefelmolybdän dieselbe Zusammensetzung wie das natürliche hat, — so finden wir durch folgende Gleichung das Atomgewicht des Molybdäns, wobei wir aber sowohl vom Atomgewicht des Schwefels = 200,75, als auch = 200 ausgehen.

Es ist dann:

$$2{,}739 : 3{,}0548 = x + 300 : x + 401{,}5$$
$$x = 580{,}336,$$

oder:

$$2{,}739 : 3{,}0548 = x + 300 : x + 400$$
$$x = 567{,}321.$$

Vergleichen wir das erhaltene Resultat mit der theoretischen Berechnung, so müssen 100 Theile Molybdänsäure geben:

	Atomg. a.	Atomg. b.	Gefunden.
Schwefelmolybdän	111,416	111,416	111,529.

Einen eben solchen Versuch stellten wir mit einer Molybdänsäure, die aus einem Molybdänglanze von einem anderen Fundorte bereitet war, an, wobei 2,855 Grm. Molybdänsäure 3,1652 Grm. Schwefelmolybdän gaben, oder in Procenten 110,865 Mo S_2. Ist dieser Versuch auch nicht ganz übereinstimmend mit dem vorigen, so zeigt er doch zum wenigstens die Identität verschiedener Molybdänsäuren.

Versuch mit neutralem molybdänsaurem Kali.

Geglühtes neutrales molybdänsaures Kali wurde in einer tarirten Reductionsröhre noch einmal in einem Strome trockner Luft erhitzt, nach dem Abkühlen gewogen und darauf mit einem Schwefelwasserstoffgas-Apparate so in Verbindung gebracht, dass nur trocknes Gas über's Salz streichen konnte. Augenblicklich und unter starker Wärmeentwickelung wirkte der Schwefelwasserstoff auf's Kalisalz ein, es bildete sich Wasser und das Salz nahm erst eine orangerothe, nach und nach aber ganz dunkel rothbraune Farbe an. Nach einiger Zeit hörte die Einwirkung auf, die Kugel erkaltete und nun wurde die Kugel mit einer kleinen Lampe ganz gelinde erwärmt. Sogleich trat eine starke Wasserentwickelung ein, wobei das Schwefelwasserstoffgas so heftig absorbirt wurde, dass nicht eine Blase durch den Apparat hindurchging. Hat man am Anfange nur nöthig, die Zersetzung durch eine ganz gelinde Wärme zu unterstützen, so muss man doch nach und nach die Temperatur steigern, so dass zuletzt die ganze Masse in Rothglühhitze gelangt. Ein Theil des Inhaltes schmilzt hierbei, während ein anderer unschmelzbar ist. War die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases am Anfange und während der ersten Zeit des Erhitzens sehr energisch, so nimmt sie doch sehr bald ab und geht sehr langsam von Statten, so dass es viele Zeit erfordert, um dahin zu gelangen, dass keine Wasserbildung mehr zu beobachten ist. Als dieser Punct eingetreten war, liessen wir die Kugel nach und nach erkalten, und hierbei zeigte sich die eigenthümliche Erscheinung, dass, als die Kugel eine bestimmte niedrigere Temperatur angenommen hatte, von den gebildeten Schwefelmetallen während einiger Augenblicke alles Schwefelwasserstoffgas absorbirt wurde. Nicht eine einzige Blase ging hindurch,

doch nach einiger Zeit fing wieder das Gas an durchzuströmen
ie früher. Diese Condensation von Schwefelwasserstoffgas beob-
hteten wir erst bei Anstellung dieses Versuches; nichtsdesto-
eniger glauben wir aber, dass durch dieselbe Erscheinung im
rigen Versuche die Unregelmässigkeiten im Gewichte verursacht
orden sind.

Da durch diese Condensation eine Fehlerquelle entstehen
usste, so trieben wir das Schwefelwasserstoffgas durch einen
rom von trockner Kohlensäure aus, indem wir die Kugel schwach
wärmten; allein obgleich wir eine Stunde lang Kohlensäure
ndurchstreichen liessen, so entwickelte sich doch immer noch
chwefelwasserstoffgas, nie aber konnten wir dabei eine Spur
n schwefliger Säure bemerken. Da uns dieses zum Ziele
hrte, so verdrängten wir, ohne erst Kohlensäure anzuwenden,
eich nach der Abkühlung das Schwefelwasserstoffgas durch
ockne Luft und führten dann so schnell als möglich die Wä-
ung aus. Nach Beendigung dieses Versuches, der eben so lange
ie bei der Molybdänsäure dauerte, war der Inhalt der Kugel
eils zu einer rothbraunen Masse, die das Glas stark angegriffen
tte, geschmolzen, theils bildete er eine bleiglänzende Masse.
ehandelten wir nun den Inhalt mit Wasser, so wurde eine
angerothe Lösung erhalten, während Schwefelmolybdän = Mo
, unlöslich blieb, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen,
i 100° getrocknet und dann dem Gewichte nach bestimmt
erden konnte. Aus dem Filtrat erhielten wir durch Verdam-
ung, wobei die Lösung stets einen Geruch nach Schwefelwas-
rstoffgas verbreitete, und nachherige langsame Krystallisation
e von Berzelius unter dem Namen Kalium-Sulfomolybdat
schriebene schöne Verbindung. Ausser diesen Krystallen war
er mit dem Mikroskop in der Mutterlauge ein Salz, das in
issen kleinen Rhomboëdern krystallisirt, zu erkennen.

Zwei Versuche dieser Art haben wir ausgeführt:

Versuch I. 2,1188 Grm. neutrales molybdänsaures Kali gaben
ch der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas 2,9167 Grm.,
welchen 1,081 Grm. Schwefelmolybdän enthalten waren.

Versuch II. 1,1305 Grm. neutrales Salz gaben 1,582 Grm.
hwefelmetalle.

100 Theile des neutralen molybdänsauren Kali's geben somit:

	I.	II.
Schwefelmetalle	137,658	136,753

und hierin finden sich nach Analyse I 51,019 Procent Schwefelmolybdän = Mo S_2.

Versuch mit dreifach-molybdänsaurem Kali.

Wenn man trocknes Schwefelwasserstoffgas über dreifach-molybdänsaures Kali leitet, so wirkt es in der Kälte nicht ein; sowie man aber den Apparat erwärmt, so entwickelt sich augenblicklich Wasser und Schwefel. —

In diesem Versuche treten sonst ganz dieselben Erscheinungen ein wie im vorigen. Nachdem in der Hitze 10 Stunden hindurch Schwefelwasserstoff über's Salz hinübergeleitet war und zwei auf einander folgende Wägungen nur eine unbedeutende Verschiedenheit zeigten, sahen wir den Versuch als beendigt an, zumal da hier von der zum Theil geschmolzenen Masse das Glas sehr stark angegriffen war. Den Inhalt behandelten wir hier noch mit Wasser und bestimmten das in Wasser unlösliche Schwefelmolybdän. Die quantitativen Zahlen sind folgende:

2,5117 Grm. dreifach-molybdänsaures Kali gaben 3,030 Grm. Schwefelmetalle, in welchen 2,1656 Grm. Schwefelmolybdän enthalten waren.

100 Theile des dreifach-sauren Salzes geben somit 120,635 Theile Schwefelmetalle, in welchen 86,221 Theile Mo S_2 sind.

Die quantitativen Zahlenwerthe, die wir hier in diesen drei Versuchen erhalten haben, zu erklären und mit einer Theorie in vollkommenen Zusammenhang zu bringen, ist sehr schwer. Die Ursache dazu liegt nicht blos darin, dass die Reductionskugel von der zum Theil geschmolzenen Masse so stark angegriffen war, wodurch eine Unsicherheit in den erhaltenen Werthen liegt, sondern vielmehr darin, dass dieses Zersetzungs-Phänomen von mehr verwickelter Art ist, so dass zu einer vollständigen Erklärung auch eine quantitative Bestimmung der durch Wasser ausgezogenen Schwefelsalze und Schwefelmetalle nöthig ist. Da dieses aber uns zu weit vom eigentlichen Zwecke dieser Versuche abführen würde, so führten wir diese quantitative Untersuchung nicht aus, zumal da wir dann noch auf andere neue Fragen eingehen mussten. So z. B.: Was für Erscheinungen und was für Verbindungen treten bei der Behandlung von Kali oder kohlen-

saurem Kali mit Schwefelwasserstoffgas in der Wärme auf und wie verhalten sich diese so erzeugten Verbindungen, wenn man sie in einem Strome von Kohlensäure erhitzt? —

Das einzige Resultat, welches wir aus diesen Versuchen jetzt folgern können, ist: dass, obgleich Schwefelkalium vorhanden ist, das Molybdän doch nicht als Dreifach-Schwefelmolybdän ($Mo\,S_3$) erhalten werden kann, sondern dass ein Theil in Zweifach-Schwefelmolybdän ($Mo\,S_2$) übergeht, während zu gleicher Zeit ein Theil des Kaliums in eine höhere Schwefelungsstufe übergeführt wird, und dass ein gewisser Ueberschuss eines höheren Schwefelkaliums nöthig ist, um eine bestimmte Quantität Kalium-Sulfomolybdats zu bilden und als solches zurückzuhalten. —

Versuche, das Atomgewicht des Molybdäns durch Zusammenschmelzen von kohlensauren Alkalien mit Molybdänsäure zu bestimmen.

Wenn sich beim Zusammenschmelzen von Molybdänsäure mit kohlensaurem Alkali im Ueberschuss nur ein neutrales Salz erzeugen sollte, so konnte aus der ausgetriebenen Quantität von Kohlensäure auf eine einfache Weise das Atomgewicht der Molybdänsäure und des Molybdäns abgeleitet werden. Von dieser Annahme ausgehend, haben wir folgende Versuche angestellt:

Versuch I. 2,180 Grm. Molybdänsäure, mit 10,1007 Grm. kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, verloren 0,6866 C.

Versuch II. 1,7112 Grm. Molybdänsäure, mit 10,9066 Grm. kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, verloren 0,5369 C.

Versuch III. 3,135 Grm. Molybdänsäure, mit 9,3958 Grm. kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, verloren 0,9866 C.

Demnach treiben 100 Theile Molybdänsäure aus:

	I.	II.	III.
Kohlensäure	31,4954	31,3749	31,4705,

und berechnen wir hiernach das Atomgewicht des Molybdäns unter Annahme des Atomgewichts von Kohlenstoff = 75,12 (α) oder = 75,00 (β), so ist nach:

		α.	β.
Versuch	I	573,524	573,143
„	II	576,858	576,476
„	III	574,216	573,834
Mittel		574,866	574,484.

Diese Glühversuche stellten wir so an, dass in einem Platintiegel kohlensaures Alkali geglüht und nach erfolgter Abkühlung über Schwefelsäure tarirt wurde. Dieses wurde so lange wiederholt, bis zwei auf einander folgende Wägungen ganz übereinstimmten. In einem andern tarirten Tiegel bestimmten wir eben so Molybdänsäure und schütteten darauf von dem Alkali einen grossen Ueberschuss in den Tiegel mit Molybdänsäure, rührten Alles mit einem kleinen Platindrahte, der schon vorher mit dem Tiegel tarirt war, sorgfältig um und liessen dann den Draht im Tiegel liegen. —

Darauf glühten wir wieder den Tiegel mit dem rückständigen Alkali und bestimmten, wie viel wir von demselben zum Glühversuche genommen hatten. Alsdann erhitzten wir den Tiegel mit dem Gemische von Molybdänsäure und kohlensaurem Alkali bei langsam gesteigerter Hitze, und als die Masse in vollkommenem Flusse war, erhöhten wir die Temperatur so hoch, als es nur mit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge und mit einem Schornsteine möglich ist. Dieser Hitze war der Tiegel ½ Stunde lang ausgesetzt und nachdem er darauf über Schwefelsäure abgekühlt, erhielten wir durch den Gewichtsunterschied die Quantität der ausgetriebenen Kohlensäure. Dieses Glühen, Abkühlen und Wägen musste bei jedem Versuche 5 bis 6 Mal wiederholt werden, und das Mittel aus allen diesen Wägungen nahmen wir als die der Wahrheit am nächsten liegende Zahl an. Der Grund, warum wir uns genöthigt sahen, das Mittel aus den Wägungen zu nehmen, lag darin, dass nie zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen wollten, indem sich bald eine Gewichts-Zunahme, bald eine Abnahme zeigte. Die Ursache dieser Erscheinung können wir nicht erklären; sie ist aber nicht in der Unsicherheit der Wage zu suchen, denn diese beträgt nicht mehr als ½ Milligramm.

Obgleich wir durch diese Versuche zu einem Atomgewicht [illegible] gelangt sind, welches, wie die weiteren Versuche [illegible] sehr wohl mit dem Atomgewicht übereinstimmt, [illegible] anderen Methode bestimmt worden ist, so [illegible] der Variationen bei den Wägungen [illegible] diese Versuche setzen.

Versuche mit Chlorverbindungen.

Wir hofften durch die Darstellung und Untersuchung der Chlorverbindungen des Molybdäns zu guten Resultaten zu kommen. Dieses ist uns nicht geglückt, indem theils die ganz reine Darstellung irgend einer Chlorverbindung sehr schwierig ist, theils solche Erscheinungen auftraten, die früher nicht beobachtet und untersucht waren, und zuletzt sahen wir noch ein, dass, in diesen Versuchen das Chlor als Chlorsilber ganz genau zu bestimmen, unmöglich sei.

Haben wir aus diesen Gründen diese Erscheinungen nicht genau weiter verfolgt, so bieten sie doch ein solches Interesse dar, dass wir unsere Beobachtungen hier mittheilen. —

Molybdänoxyd, bereitet durch Glühen eines Gemenges von molybdänsaurem Kali mit einem Ueberschuss von Salmiak und nachheriges Ausziehen mit Wasser, hatte, je nachdem eine grössere oder kleinere Quantität von Salmiak benutzt war, bald eine braune, bald eine graue, metallisch glänzende Farbe; in der Regel bildete es ein Gemenge von beiden. Dieses Oxyd benutzten wir zur Darstellung vom Molybdän-biaci-chlorid, indem wir in eine Glasröhre, die mit 2 Kugeln, die nur einen Zoll von einander abstanden, versehen war, ungefähr 4 Grm. des Oxyds in die eine Kugel gaben. Darauf erhitzten wir das Oxyd ganz gelinde in einem Strome von Wasserstoffgas, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, und brachten die Röhre darauf mit einem Chlorentwickelungs-Apparate in Verbindung, so dass nur trocknes Chlorgas über's Oxyd streichen konnte. Nachdem sich der ganze Apparat bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher keine Einwirkung auf's Oxyd stattfindet, mit Chlorgas gefüllt hatte, erwärmten wir die Kugel ganz gelinde, in der sich das Oxyd befand. Chlorgas wurde sehr energisch absorbirt, Molybdän-biacichlorid bildete sich, welches mit Hülfe ganz gelinder Erwärmung in die andere, zweite Kugel übergetrieben werden konnte. Nachdem so der grösste Theil des Oxyds in die flüchtige Chlorverbindung verwandelt war, liessen wir die Kugel erkalten, leiteten dann längere Zeit einen Strom von trockner Luft durch den Apparat hindurch, um alles Chlorgas zu vertreiben, und schmolzen nun die Kugel, welche das Biacichlorid enthielt, ab. Diese Röhre mit dem Inhalte wurde tarirt, das eine Ende der zugeschmolzenen Röhre abgeschnitten, der Inhalt in Wasser gelöst,

und nachdem die Röhre mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde sie getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust hierbei gab uns die zur Analyse genommene Quantität des Biacichlorids an. Dieses Chlorid ist in Wasser leicht löslich, gab aber eine schwach opalisirende Lösung. Nachdem diese Auflösung mit Wasser stark verdünnt worden war, setzten wir zuerst eine kleine Quantität von Salpetersäure und darauf etwas salpetersaures Silberoxyd hinzu. Hierbei fiel zuerst reines Chlorsilber, welches man sowohl an der Farbe als auch an den äusseren Eigenschaften erkennen konnte, nieder; als aber etwas mehr von der Silberlösung hinzukam, wurde der Niederschlag sehr voluminös und nahm eine gelbliche Farbe an. Als wir die Lösung jetzt erwärmten, theils damit sich das Chlorsilber absetzen sollte, theils um das mit niedergefallene molybdänsaure Silberoxyd in der Salpetersäure aufzulösen, trübte sich die Flüssigkeit immer mehr, der Niederschlag nahm zu und die Flüssigkeit, 24 Stunden der Ruhe überlassen, klärte sich nicht. Nun filtrirten wir, doch mit der Vorsicht, dass wir nur die Flüssigkeit auf's Filter gaben, und nachdem der Niederschlag im Becherglase einige Mal mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen war, lösten wir die ganze Fällung in verdünntem Ammoniak auf und setzten dann wieder Salpetersäure hinzu. Diese Operationen des Ausfällens, Auflösens und Wiederausfällens wurden mehrere Mal wiederholt, denn nur dadurch war es möglich, alles molybdänsaure Silberoxyd abzuscheiden. Zuletzt gaben wir das Chlorsilber auf's Filter und bestimmten es nach den gewöhnlichen Regeln. Die Analyse war folgende:

3,0881 Grm. Molybdän-biaci-chlorid gaben 4,3245 Chlorsilber oder gleich 1,069 Chlor.

Stellen wir die procentische Zusammensetzung nach Theorie und Analyse zusammen, so ist:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.	Gefund.
2 At. Molybdänsäure	1777,932	48,095	1751,658	47,895	—
1 At. Molybdän	588,966	15,932	575,829	15,744	—
6 At. Chlor	1329,840	35,973	1329,840	36,361	34,622
	3696,738	100,000	3657,327	100,000.	

H. Rose*), der zuerst diese Verbindung quantitativ untersucht und ihre Formel bestimmt hat, fand in zwei Analysen folgende procentische Werthe für Chlor:

34,295 und 35,001.

*) Pogg. Ann. 1837. Bd. XL, S. 399.

Dieses Molybdän-Biacichlorid bildet gelblich-weisse, schön glänzende Blätter, an denen aber selbst mit dem zusammengesetzten Mikroskope keine Krystallform zu erkennen ist.

Obgleich wir das Biacichlorid nach dieser Methode zu verschiedenen Malen dargestellt haben, so konnten wir doch nie das gleichzeitige Auftreten irgend einer andern Chlorverbindung beobachten. Obgleich nun, wie wir in der Analyse gezeigt haben, eine genaue Bestimmung des Chlors durch das Mitausfällen von molybdänsaurem Silberoxyd schwer zu erreichen ist, so glauben wir doch, dass die grösste Unsicherheit in der reinen Darstellung des Biacichlorids zu suchen ist. Diese Verbindung ist immer mit Spuren von Molybdänsäure vermischt, denn wenn das Biacichlorid ganz rein ist, was man aber nur höchst selten und zufällig erhält, so löst es sich vollständig in Wasser auf, während es für gewöhnlich eine etwas opalisirende Lösung giebt. Ist dieses die richtige Ursache, so erklärt sich hierdurch ganz leicht, wodurch sowohl H. Rose als auch wir einen so geringen Chlorgehalt in dieser Verbindung gefunden haben.

Für diese Erklärung spricht noch der Umstand, dass, wenn man über's Biacichlorid trockenes Wasserstoffgas leitet und dann die Kugel gelinde erwärmt, sich die Chlorverbindung fast vollständig verflüchtigt; blos ein geringer Rückstand bleibt nach, der höchst wahrscheinlich von der das Biacichlorid verunreinigenden Molybdänsäure ausgemacht wird.

Da wir durch die Analyse des Biacichlorids kein so sicheres Resultat, wie es zur Atomgewichts-Bestimmung nöthig ist, erhalten konnten, so stellten wir folgenden Versuch zur Darstellung irgend eines anderen Chlorids an.

In eine 2 Fuss lange, vorne etwas gebogene Glasröhre gaben wir vorne erst eine grosse Schicht gut ausgeglühter Kohlenstücke und füllten dann den anderen Theil mit einem Gemenge von Molybdänoxyd und Kohlenpulver an, welches trocken und vorher gut ausgeglüht war. Das nicht gebogene Ende der Glasröhre brachten wir in Verbindung mit einem Chlorapparate und liessen trockenes Chlorgas längere Zeit hindurch streichen. Darauf erhitzten wir den Theil der Röhre, in welchem sich die Kohlenstücke befanden, und als dieser im vollen Rothglühen war, erhitzten wir nach und nach den andern Theil der Röhre, der das Gemenge enthielt, bis er auch in's Glühen kam. Ununter-

terbrochen wurde dabei immer Chlorgas durch den Apparat geleitet, welches heftig absorbirt wurde und wodurch verschiedene Chlorverbindungen sich bildeten, von denen wir folgende unterscheiden konnten.

Die flüchtigste Verbindung, die sich in unbedeutender Quantität ganz vorne in der gebogenen Röhre condensirte, war das Molybdän-biaci-chlorid; gleich hinter diesem folgte die von Berzelius unter dem Namen Molybdänchlorid beschriebene Verbindung, die dunkelbraun-glänzende, dem Jod ähnliche Krystalle bildete. Auf den Kohlenstücken selbst lagerte sich eine schwarze Kruste ab und als wir die Röhre erkalten liessen, war dieselbe ihrer ganzen Länge nach mit einer gelblichen krystallinischen Masse bedeckt, die sehr schwer flüchtig zu sein scheint. Von diesen Verbindungen, die wir mit den Buchstaben A, B, C und D bezeichnen, geben wir noch Folgendes an:

A wird gebildet vom Biacichlorid, giebt mit Wasser eine klare Lösung, zerfliesst an der Luft;

B erscheint in feinen dunkelbraunen, glänzenden Nadeln, giebt mit Wasser eine blaue Lösung, aus der durch Ammoniak ein braunrothes Oxyd gefällt wird;

C verändert sich nicht an der Luft, besitzt eine schwarze Farbe, wird von Alkalien nur sehr wenig und langsam angegriffen; unlöslich in Wasser;

D leicht löslich in Wasser, die Lösung wird nach und nach blau und durch Ammoniak wird nichts gefällt.

Die Angaben, die im höchten Grade unvollkommen sind, sollen zu nichts Anderem dienen, als zu zeigen, dass wir die Chlorverbindungen des Molybdäns nur sehr wenig kennen und dass dieser Gegenstand einer gründlichen Untersuchung bedarf. —

Versuche mit Schwefelmolybdän.

Von der Erscheinung, dass Schwefelmolybdän beim Erhitzen unter gehörigem Luftzutritte nach und nach sich oxydirt und in Molybdänsäure übergeht, ausgehend, stellten wir folgende Theorie auf. Konnten wir uns auf artificiellem Wege ein reines Schwefelmolybdän darstellen, das ganz genau dieselbe Zusammensetzung wie das natürliche hatte, und verwandelte sich dieses, einer Röstung unterworfen, vollständig in Molybdänsäure, welche zurückbleibt, und in schweflige Säure, die sich verflüch-

igt, so liess sich vermuthen, dass man ein scharfes und sicheres Atomgewicht des Molybdäns, gestützt auf die Gewichtsunterschiede des angewandten Schwefelmolybdäns und der erhaltenen Molybdänsäure, berechnen könnte. A priori kann man nichts gegen diese Methode einwenden, sie ist einfach, und je einfacher ein analytischer Weg ist, ein desto sichreres Resultat lässt sich in der Regel erwarten. Nehmen wir an, dass die Röstung vollkommen ausgeführt werden konnte, so beruht die Methode auf drei Wägungen: 1) Tarirung der Glasröhre, in der die Röstung ausgeführt werden soll; 2) Einwägung des reinen Schwefelmolybdäns und 3) Wägung der erhaltenen Molybdänsäure. Dass diese unsere Theorie richtig war, wollen wir jetzt in dem Folgenden beweisen, und dass wir hierdurch zu einer sichern Bestimmung des Atomgewichts des Molybdäns, gestützt auf's Atomgewicht des Schwefels, gelangt sind.

Zur Darstellung des künstlichen Schwefelmolybdäns führten wir ganz dieselbe Methode, die wir schon oben im ersten Theile dieser Arbeit zur Erhaltung einer reinen Molybdänsäure beschrieben haben, aus, nur mit dem Unterschiede, dass wir das Schwefelmetall unter der Luftpumpe über Schwefelsäure trockneten. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregel, indem man es entweder an der Luft oder bei 100° trocknet, so reagirt das Schwefelmetall durch gebildetes schwefelsaures Molybdänoxyd immer sauer. Das vollkommene Trocknen unter der Luftpumpe erfolgt leicht und wurde von uns so lange fortgesetzt, bis wir mit der Wage keine Gewichtsabnahme mehr beobachten konnten. So bereiteten wir uns zwei verschiedene Quantitäten Schwefelmolybdän, wobei wir folgende Verhältnisse anwendeten:

Zum Schwefelmolybdän A wurden zusammengeschmolzen:

4 Grm. Molybdänsäure, 8 Grm. Schwefel und 6 Grm. kohlensaures Kali;

zum Schwefelmolybdän B nahmen wir:

11 Grm. dreifach-molybdänsaures Kali, 20 Grm. Schwefel und 6 Grm. kohlensaures Kali.

Nachdem wir uns so reines Schwefelmolybdän dargestellt hatten, führten wir in folgender Art die Versuche aus. In eine in der Mitte mit einer Kugel versehene Glasröhre wurde auf der einen Seite ein Stöpsel von Asbest hineingegeben, dann Alles in einem Strome von trockner Luft ausgeglüht und nach dem

Erkalten tarirt und nun das Schwefelmolybdän eingewogen. Darauf erhitzten wir die Kugel mit ihrem Inhalte in einem Strome von trocknem Wasserstoffgase, wobei noch eine kleine Quantität Wasser sich verflüchtigte, allein nie konnten wir eine Entwickelung von schwefliger Säure beobachten. War aber das Schwefelmolybdän nicht unter der Luftpumpe getrocknet worden, so entwich beim Erhitzen in Wasserstoffgas immer etwas schweflige Säure. Nachdem so das Schwefelmolybdän vollkommen getrocknet war, verdrängten wir nach erfolgter Erkaltung das Wasserstoffgas durch trockne Luft und bestimmten nun wieder das Gewicht des Schwefelmolybdäns. Der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Wägung betrug nie mehr als höchstens 1 bis 2 Milligramme. Alsdann verbanden wir den Theil der Glasröhre, in welchem sich der Asbest befand, mit einem Saugapparate, erwärmten die Kugel gelinde mit einer kleinen einfachen Spirituslampe und liessen gewöhnliche feuchte atmosphärische Luft und erst am Ende der Operation getrocknete Luft über das Schwefelmolybdän streichen. Zu dieser Röstung bedarf man keiner höheren Temperatur, nur muss man den Inhalt der Kugel sehr oft umschütteln, damit stets neue Oberflächen der Einwirkung dargeboten werden und die ganze Masse nicht zu einem Klumpen zusammenbäckt. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregel, so umschliesst ein Theil der gebildeten Molybdänsäure noch unzersetztes Schwefelmolybdän und verhindert dadurch die vollständige Oxydation, welches wir weiter unten zeigen werden. Lässt man vom Anfange der Röstung an gleich trockne Luft auf's Schwefelmetall einwirken, so erfolgt auch die Röstung vollständig, allein viel langsamer. Eine Röstung, zu der man 1 bis 2 Grm. Schwefelmolybdän nimmt, dauert ungefähr 2 bis 3 Stunden. Grössere Quantitäten vom Schwefelmetall anzuwenden, ist nicht gut, weil dann die Oxydation viel schwerer erfolgt und man nie sicher sein kann, dass nicht kleine Theile noch unzersetzt geblieben sind. Nachdem das Schwefelmolybdän in die gelblich gefärbte Molybdänsäure oxydirt war, leiteten wir trockne Luft durch die Röhre erst in der Hitze und nachher beim Erkalten, und darauf wurde die Wägung ausgeführt. Darauf wurde diese Röstungsoperation noch zwei Mal wiederholt, immer eine halbe Stunde lang, um uns dadurch zu überzeugen, dass die Oxydation vollständig erfolgt sei. Der Gewichtsunterschied zwischen der ersten und dritten Wägung betrug

e mehr als ½ Milligramm und die zweite und dritte Wägung wa-
n immer ganz übereinstimmend.

Um uns zuletzt noch zu überzeugen, dass wirklich alles hwefelmolybdän in Molybdänsäure übergeführt war, lösten wir e gebildete Säure in Ammoniak auf und erhielten dabei immer ie vollständig klare Lösung.

Die einzelnen Versuche waren folgende:

Schwefelmolybdän A.

I. 1,3558 Grm. Mo S_2 gaben 1,2174 Grm. Molybdänsäure, er 89,7919 p. C. Molybdänsäure;

II. 1,329 Grm. Mo S_2 gaben 1,1925 Grm. Molybdänsäure, er 89,7291 p. C. Molybdänsäure.

Schwefelmolybdän B.

III. 1,487 Grm. Mo S_2 gaben 1,333 Grm. Molybdänsäure, er 89,6436 p. C. Molybdänsäure;

IV. 1,4225 Grm. Mo S_2 gaben 1,2761 Grm. Molybdänsäure, er 89,7082 p. C. Molybdänsäure;

V. 1,403 Grm. Mo S_2 gaben 1,2637 Grm. Molybdänsäure, er 90,0712 p. C. Molybdänsäure;

VI. 1,268 Grm. Mo S_2 gaben 1,1416 Grm. Molybdänsäure, er 90,0315 p. C. Molybdänsäure;

VII. 1,2947 Grm. Mo S_2 gaben 1,1622 Grm. Molybdänsäure, er 89,7660 p. C. Molybdänsäure;

VIII. 1,4957 Grm. Mo S_2 gaben 1,3426 Grm. Molybdänsäure, er 89,7640 p. C. Molybdänsäure;

IX. 1,299 Grm. Mo S_2 gaben 1,1652 Grm. Molybdänsäure, er 89,9272 p. C. Molybdänsäure;

X. 1,1138 Grm. Mo S_2 gaben 1,0009 Grm. Molybdänsäure, er 89,8635 p. C. Molybdänsäure.

Aus dieser Reihe von Versuchen mussten wir die Versuche VI und IX ausschliessen, als fehlerhafte, indem in diesen s Umschütteln vernachlässigt war.

Stellen wir die anderen 7 Versuche zusammen und nehmen r aus ihnen das Mittel, so finden wir, dass 100 Theile Schwemolybdän geben:

89,7523 Molybdänsäure.

Bevor wir aber in den Schlüssen aus diesen Versuchen weir gehen, müssen wir erst darlegen, dass das zu diesen Versuen *benutzte künstliche Schwefelmolybdän* dieselbe Zusammen-

setzung wie das in der Natur vorkommende Mineral hat. Hierzu haben wir einige Analysen von Molybdänglanz von zwei verschiedenen Localitäten Schwedens ausgeführt: das eine war von Lindås in Smaland und das andere aus dem Gebiete von Bohus. Die Analysen wurden auch durch Röstung ausgeführt und nachdem diese beendigt war, lösten wir die gebildete Molybdänsäure in Ammoniak auf, wobei alle das Mineral verunreinigenden Bergarten unlöslich zurückblieben und dadurch bestimmt werden konnten. Vom Molybdänglanz von Lindås haben wir drei Bestimmungen gemacht, nämlich:

I. 1,4847 Grm. Molybdänglanz gaben 1,3382 Grm. Molybdänsäure und 0,0427 Grm. Bergart;

II. 1,400 Grm. Molybdänglanz gaben 1,2599 Grm. Molybdänsäure und 0,0112 Grm. Bergart;

III. 2,247 Grm. Molybdänglanz gaben 2,0235 Grm. Molybdänsäure und 0,0252 Grm. Bergart;

IV. 1,371 Grm. Molybdänglanz von Bohus gaben 1,2348 Grm. Molybdänsäure und 0,0430 Grm. Bergart.

Ausserdem haben wir noch das artificielle Schwefelmolybdän untersucht, das wir bei der Behandlung des neutralen molybdänsauren Kali's mit Schwefelwasserstoffgas erhielten, und dabei gefunden:

V. 0,3432 Grm. Schwefelmolybdän gaben 0,3064 Grm. Molybdänsäure.

Ziehen wir von den erhaltenen Werthen beim natürlichen Schwefelmolybdän die gefundenen Quantitäten Bergart ab, so geben 100 Theile Molybdänglanz nach:

I. 89,841 Molybdänsäure;
II. 89,912 „
III. 89,943 „
IV. 89,744 „
V. 89,277 „

und diese Resultate legen auf eine unzweifelhafte Weise dar die Identität des artificiellen und natürlichen Schwefelmolybdäns. Berechnen wir nach der Theorie die procentische Zusammensetzung des Schwefelmolybdäns, so besteht er aus:

	Atomg. a.	Berechnet.	Atomg. b.	Berechnet.
1 At. Molybdän	588,966	59,464	575,829	59,009
2 At. Schwefel	401,500	40,536	400,000	40,991
	990,466	100,000	975,829	100,000.

Die Analysen geben nach Abzug der Bergarten für's natürliche Schwefelmolybdän folgende Zahlen:

	Lindås I.		Lindås II.	
	Atomg. a.	Atomg. b.	Atomg. a.	Atomg. b.
Molybdän	59,522	59,067	59,569	59,114
Schwefel	40,478	40,933	40,431	40,886
	Lindås III.		Lindås IV.	
	Atomg. a.	Atomg. b.	Atomg. a.	Atomg. b.
Molybdän	59,588	59,133	59,458	59,004
Schwefel	40,412	40,867	40,542	40,996.

Dass die Bergarten im Molybdänglanze nur als mechanische Verunreinigung vorkommen, geht daraus hervor, dass sie in verschiedenen Quantitäten im Mineral angetroffen werden. Berücksichtigen wir bei der procentischen Berechnung der Analysen die Bergarten, so finden wir unter Annahme des Atomgewichts des Molybdäns = 575,829 und des des Schwefels = 200,000 folgende Werthe:

	I.	II.	III.	IV.
Bergart	2,876	0,800	1,1215	3,1364
Molybdän	57,368	58,627	58,4700	57,1534
Schwefel	39,756	40,573	40,4085	39,7102.

Diese Analysen unterscheiden sich von den früher von Buchholz, Brandes und Seybert ausgeführten Analysen, aber diese Chemiker bestimmten nie genau die Bergarten im Molybdänglanze und hatten ausserdem noch ein weniger sicheres Atomgewicht.

Nachdem wir nun die Identität zwischen dem nativen und artificiellen Schwefelmolybdän dargelegt haben, kehren wir wieder zu den ersten Röstungsversuchen des artificiellen Schwefelmolybdäns zurück, wobei wir gefunden hatten, dass 100 Theile Schwefelmolybdän (Mo S_2) 89,7523 Theile Molybdänsäure geben. Dieses Resultat beruht ganz allein auf Versuchen; wollen wir aber, von diesen ausgehend, das Atomgewicht des Molybdäns berechnen, so müssen wir uns dabei auf die Zahl, welche das Atomgewicht des Schwefels repräsentirt, stützen. Durch Verwandlung eines gegebenen Gewichts Chlorsilbers in Schwefelsilber und somit ausgehend von den Atomzahlen des Chlors und des Silbers, hat Berzelius das Atomgewicht des Schwefels = 200,75 bestimmt. Erdmann und Marchand haben aber durch die Analyse des

Schwefelquecksilbers die Atomgewichtszahl des Schwefels zu 200,000 gefunden. Der Ausgangspunct für Erdmann's und Marchand's Zahl steht nicht allein im Zusammenhange mit der Atomzahl des Quecksilbers, sondern, und was die wichtigste Frage ist, war man sicher, dass das Schwefelquecksilber frei von mechanischer Einmengung von metallischem Quecksilber war? Da in dieser Richtung keine Prüfung ausgeführt war, so glauben wir, dass man die von ihnen gefundene Atomzahl des Schwefels, obgleich sie sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, nicht unbedingt annehmen kann. Was wiederum Berzelius's Atomzahl des Schwefels betrifft, so machten wir uns folgenden Einwurf dagegen, dass vielleicht eine geringe Quantität Chlorsilber, umschlossen vom gebildeten Schwefelsilber, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entzogen wird. Deswegen behandelten wir 5,5967 Grm. Chlorsilber mit Schwefelwasserstoffgas und erhielten 4,8395 Grm. Schwefelsilber, woraus unter Annahme der Berzelius'schen Atomgewichte für's Chlor und Silber das Atomgewicht des Schwefels = 200,71 gefunden wird. Als wir aber das Schwefelsilber in reiner Salpetersäure auflösten, so blieb eine kleine Quantität ungelöst, welche von dem unzersetzt gebliebenen Chlorsilber ausgemacht wurde, und demnach muss die Zahl 200,71 für's Atomgewicht des Schwefels zu hoch sein. — Wir wünschten diese wichtige Frage zu entscheiden, aber Umstände haben uns daran verhindert und deswegen sind wir bei allen von uns ausgeführten theoretischen Berechnungen und eben so bei der des Atomgewichts des Molybdäns von den beiden verschiedenen Atomgewichtszahlen des Schwefels ausgegangen. —

Berechnen wir nun das Atomgewicht des Molybdäns aus der gefundenen Quantität Molybdänsäure, welche wir von 100 Theilen Schwefelmolybdän erhielten, so ist, wenn das Atomgewicht des Schwefels = 200,75 angenommen wird:

$$100 : 89{,}7523 = x + 401{,}5 : x + 300$$
$$x = 588{,}966 \ldots . \text{ (a)}$$

und wenn das Atomgewicht des Schwefels = 200,000 ist:

$$100 : 89{,}7523 = x + 400 : x + 300$$
$$x = 575{,}829 \ldots . \text{ (b).}$$

Obgleich kein grosser Unterschied zwischen den beiden hier angenommenen Atomzahlen für Schwefel ist, so zeigt sich doch *der Einfluss* desselben sehr bedeutend bei der Berechnung des

Atomgewichts vom Molybdän, indem die Differenz zwischen Atomgewicht (a) und (b) über 13 Einheiten beträgt, also mehr als ein ganzes Wasserstoffgas-Aequivalent. Dass das unter (a) angeführte Atomgewicht zu hoch sein muss, geht nicht allein aus dem Einwurf hervor, den wir über die Bestimmung des Atomgewichts vom Schwefel gemacht haben, sondern findet in anderen folgenden Umständen eine Bestätigung.

1. Ohne ein zu grosses Gewicht auf die Reductionsversuche der Molybdänsäure durch Wasserstoffgas zu legen, so machen wir doch auf den Versuch II aufmerksam, indem dieser viel besser mit den nach Atomgewicht (b) als nach (a) berechneten Zahlen übereinstimmt.

2. Die Analysen des dreifach-molybdänsauren Kali's, des einzigen Salzes, das man ganz rein darstellen kann, stimmen viel besser mit den nach (b) als mit den nach (a) berechneten Werthen überein.

3. Den entschiedensten Beweis für die geringere Atomzahl des Molybdäns finden wir in den Resultaten, welche aus den Zusammenschmelzungs-Versuchen von Molybdänsäure mit kohlensauren Alkalien abgeleitet wurden.

Diese Resultate stimmen unter einander und eben so mit dem Atomgewicht (b) sehr gut überein. — Die aus diesen Versuchen abgeleitete Atomzahl ist auf der des Kohlenstoffs beruhend, und da diese durch verschiedene Methoden und mit nur geringen Abweichungen bestimmt ist, so kann man annehmen, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs so scharf, als es nur bei dem gegenwärtigen Zustande der Chemie möglich ist, bestimmt ist. Sollte auch eine kleine Unsicherheit in dieser Zahl vorhanden sein, so ist diese von nicht grossem Einfluss auf's Atomgewicht des Molybdäns.

So nun glauben wir mit Recht den Schluss ziehen zu können, dass das Atomgewicht des Molybdäns = 575,829 ist, und hiernach ist die procentische Zusammensetzung der Molybdänsäure:

Mo	65,714
O	34,286.

XLVIII.

Ueber die Salze des Chromoxyduls.

Von

A. Moberg in Helsingfors.

(Schluss der Abhandlung Bd. XLIII, S. 129.)

Die Untersuchung der Salze des Chromoxyduls wird sehr erschwert durch die Unlöslichkeit des Oxyduls in Säuren und die Leichtigkeit, mit welcher die Salze desselben sich oxydiren, und ihre stark reducirende Wirkung. Es ist daher nur möglich, sie durch doppelte Zersetzung des Chlorürs zu erhalten; dazu kommt die Nothwendigkeit, sie gänzlich vor dem Zutritt der Luft zu schützen, so dass nur verhältnissmässig wenig von diesen Verbindungen angeführt werden kann.

Chromchlorür.

Ueber die Bildung und die erste Beobachtung des Chromchlorürs habe ich bereits früher in meiner Dissertation *de chloreto chromico* *) gesprochen, aus welcher hinreichend deutlich hervorgeht, dass ich diese Verbindung zuerst aufgefunden habe. Ich fand, dass, wenn rothes, wasserfreies Chromchlorid in trockenem Wasserstoffgase geglüht wird, sich die rothe Farbe in eine weisse verwandelt und Chlorwasserstoffsäure fortgeht; die Zusammensetzung dieses weissen Körpers und seiner Auflösung stand jedoch nicht ganz fest, indem bei dieser Reduction ein Verlust von 24,737% eintrat, während die Rechnung nur 22,164% ergab und der Rückstand nach Behandlung mit Wasser aus löslichem Chromchlorür und Chromoxyd bestand. Die Bildung des lezteren und die Ursache des zu grossen Verlusts konnte nach genauer Untersuchung nicht zweifelhaft bleiben; sie lag in der Bildung einer nicht unbedeutenden Menge metallischen Chroms, wie ich schon früher vermuthet hatte; die Oxydation zu Oxyd geschah nicht

*) Der Auszug daraus ist im Journ. Bd. XXIX, S. 175 enthalten.

durch eine Zersetzung des Wassers durch das Chlorür, sondern durch den Einfluss der Luft. Als die Röhre über Quecksilber mit Wasser gefüllt wurde, löste sich das Chromchlorür ohne Entwickelung eines Gases auf; als Luft hinzugelassen wurde, verschwand ein Theil derselben, und die Flüssigkeit wurde nach und nach von oben herab nach unten grün gefärbt, welche Farbe beim Kerzenlicht roth erschien. Dasselbe trat ein bei einer Lösung, welche in einem offenen Gefässe aufbewahrt wird. Die reducirende Kraft des Chlorürs ergab sich auf das Deutlichste aus der Fällung von Chrombioxyd aus der Lösung des chromsauren Kali's durch die Lösung des Chlorürs. $\dot{K}\,\ddot{C}r + Cr\,\dot{C}l = K\,\dot{C}l + 2\,\ddot{C}r$. Kommt ein Ueberschuss von Chromchlorür hinzu, so bildet sich grünes Chromoxyd. $6\,\ddot{C}r + 6\,Cr\,\dot{C}l = 3\,\ddot{C}r + 2\,\dot{C}r\,\dot{C}l_3 + \ddot{C}r$. Aus einer Lösung von Quecksilberchlorid wird Quecksilberchlorür niedergeschlagen. Die Lösung des Chromchlorürs wird durch die Luft in Oxychlorid verwandelt. $2\,\dot{C}r\,\dot{C}l_3 + \ddot{C}r$.

Meine Beobachtung über die Reduction des Chromoxyds ist von mehreren Seiten auf verschiedene Weise beurtheilt und erklärt worden. Berzelius leitete anfangs den zu grossen Gewichtsverlust aus der Anwendung feuchten Wasserstoffgases ab*), während er später, auf eigene Versuche gestützt, meine Ansicht bestätigte, dass eine Bildung von metallischem Chrom die Ursache davon sei**). Péligot indessen, welcher glaubt, die Entdeckung des Chromchlorürs für sich in Anspruch nehmen zu dürfen, schreibt die Bildung des von mir erhaltenen unlöslichen Rückstandes einer Beimischung von Sauerstoff bei dem Wasserstoff zu und behauptet, dass ich die Zusammensetzung dieses Rückstandes verkannt habe***).

---

*) Jahresbericht XXIII, 231.

**) *Ofversigt af Kongl. Vetensk. Academiens Förhandl. 1844, p. 204.*

***) Journal XXXV, S. 29. Berzelius sagt darüber in seinem Jahresbericht XXV, S 302: Péligot hat das von Moberg entdeckte Chromchlorür untersucht. Er giebt unrichtig an, dass Moberg die Zusammensetzung desselben nicht ausgemittelt hätte, und erklärt, durch Zeugen bestätigen zu können, dass er es ein ganzes Jahr früher entdeckt habe, als Moberg's Arbeit herausgegeben worden wäre. Es

Dagegen muss ich bemerken, dass ich das Wasserstoffgas durch Chlorcalcium vom Wasser und durch glühenden Platinschwamm vom Sauerstoff befreit habe. Die Ursache des zu starken Gewichtsverlustes war die zu starke angewendete Hitze, bei welcher das Glas zu erweichen anfing, wodurch die Zersetzung, wie ich bereits damals vermuthete, zu weit vorgeschritten war*). Das bei der Zerlegung erhaltene Chromoxyd ist zum Theil bereits in dem angewendeten Chromchlorid enthalten gewesen, zum Theil aus dem metallischen Chrom, welches sich bei der Reduction gebildet hatte, entstanden, zum Theil hat auch vielleicht das Chromchlorür einen Theil Sauerstoff aus der trocknen Luft aufgenommen, durch welche der Wasserstoff aus der Reductionsröhre vertrieben wurde.

Dass ich indessen eine reine Lösung von Chromchlorür untersucht habe, ergiebt sich daraus, dass die damit angestellten Analysen nach dem von mir festgestellten Atomgewicht mit dessen Zusammensetzung übereinstimmen. Bei einer dritten Analyse wurden 1,092 Grm. Chromchlorid umgewandelt in Chromchlorür; dabei entstand ein Verlust von 0,302 Grm. oder 27,656%. Der Rückstand hinterliess 0,048 Grm. unlösliche Substanz, in Wasserstoffgase getrocknet. Die Lösung gab 0,464 Grm. Chromoxyd oder 0,320 Grm. Chrom und 1,676 Chlorsilber oder 0,420 Grm. Chlor. Daraus folgt:

	1.	2.	3.	At.	Berechnet.
Chlor	57,097	56,370	56,757	2	56,950
Chrom	42,903	43,630	43,243	1	43,050
	100,000	100,000	100,000		100,000.

Diese Analysen sind den Péligot'schen mindestens an die Seite zu stellen. Dieser fand 42,7, 42,0, 39,4 p. C. Chrom**).

Um indessen sicher vor jedem Einwurfe zu sein, als hätte ich ein nicht hinreichend trocknes und reines Wasserstoffgas an-

---

klingt wunderbar genug, wenn Jemand, der die kleinste neue Beobachtung sogleich in der nächsten Versammlung der französischen Academie der Wissenschaften an seinen Namen hängt, ein fast dreijähriges Geheimniss aus einer so capitalen Entdeckung wie diese macht. — Er fand die Zusammensetzung desselben wie Moberg Cr Cl.

*) *Dissertatio de chloreto chromico, p. 44. 46.*

**) Dies. Journ. Bd. XXXV, S. 28.

gewendet, so wurde diess in allen spätern Versuchen aus reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch Uförmige Röhren geleitet, von denen die erste Glasstücken enthielt, die mit essigsaurer Bleioxydlösung benetzt waren, die zweite mit kaustischem Kali, die dritte mit Zinnchlorür, welches in Kalilauge gelöst war; sodann durch eine Flasche mit concentrirter reiner Schwefelsäure; darauf durch eine mit reducirtem Kupfer angefüllte glühende Röhre; endlich durch ein Uförmiges Rohr, welches Chlorcalciumstücke und kaustisches Kali enthielt, welche beide durch Asbeststücken von einander getrennt waren. Auf diese Weise getrocknet, trat das Gas in das gerade Rohr, welches das Chromchlorid enthielt. Um sicher zu sein, dass bei der Reduction nicht etwas Chromchlorid unzersetzt bleibe, wurde die Hitze höher gesteigert, als zur Reduction nöthig gewesen wäre, da ich mich überzeugt hatte, dass eine Beimischung von Metall der Reinheit der Lösung des Chromchlorürs nichts schade, wenn die Vorsicht angewendet wird, den Rückstand der Lösung von dieser selbst zu trennen.

Ich muss hier die merkwürdige Eigenschaft des Chromchlorürs erwähnen, die unlöslichen Modificationen des Chromchlorids in die löslichen umzuwandeln. Diese eigenthümliche Kraft kommt mehreren Chlorüren zu, z. B. dem Zinnchlorür, Eisenchlorür, Kupferchlorür; jedoch schien es mir besonders wichtig, die Wirkung des Chromchlorürs zu untersuchen. Es wurde das Chromchlorid im Wasserstoffstrome so weit erhitzt, dass sich kaum ein Punct in das weisse Chlorür verwandelte; als luftfreies Wasser hinzugebracht wurde, löste sich sofort die ganze Menge der Verbindung auf. Die tiefgrüne Lösung wurde unter einer Glocke über Schwefelsäure eingedampft und schoss in nadelförmigen, ästigen Krystallen an, nicht in Körnern, wie Péligot es angiebt. Sie waren von hellgrüner Farbe und leicht zerfliesslich.

Da sie von der Mutterlauge nicht zu trennen waren, wurde die ganze Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht, in der bedeckten Schale gewogen, in Wasser gelöst und analysirt, indem das Chromoxyd durch Ammoniak und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen wurde. Das Wasser wurde aus dem Verluste bestimmt.

1,076 Grm. gaben 0,316 Grm. Chromoxyd oder 0,218 Grm. Chrom und
1,715 Grm. geschmolzenes Chlorsilber oder 0,424 Grm. Chlor.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Chlor	39,405	6	39,699
Chrom	20,260	2	20,007
Wasser	40,335	12	40,294
	100,000		100,000.

Die Krystalle unterscheiden sich also nur in der Form, nicht in der Zusammensetzung von den Péligot'schen.

Nicht unwichtig scheint mir die Beobachtung zu sein, dass sowohl neutrales wasserfreies schwefelsaures Chromoxyd, welches in Wasser und in allen Säuren fast unlöslich ist, als auch sublimirtes Chromchlorid mit Leichtigkeit in Wasser, welches etwas Säure enthält, gelöst wird, wenn ein Stückchen Zink hinzugebracht wird. Das Zink wird hierbei nur durch die freie Säure afficirt.

Darnach scheint die lösende Kraft und die Umsetzung der Atomengruppirung der reducirenden Wirkung jener Stoffe zugeschrieben werden zu müssen, ohne dass es nöthig wäre, eine successive Reduction anzunehmen, wie es Loevel dargestellt hat.

Basisches Chromchlorür. Diess ist ohne Zweifel jener himmelblaue Niederschlag, welcher aus der neutralen Lösung des Chlorürs durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen wird *). Die himmelblau gefärbte Flüssigkeit behält in verschlossenen Gefässen ihre Farbe bei; der Luft ausgesetzt, geht sie in Ammonium- Chrom- Chlorid über und wird dabei roth.

Der Niederschlag kann durch anhaltendes Waschen nicht vom Ammoniak befreit werden, daher ich seine Zusammensetzung nicht angeben kann. An der Luft wird er grün. Von Chlor-

*) Auch hier muss ich mich gegen Péligot's Beobachtung erklären. Dieser sagt: Mit Ammoniak entsteht ein weisslich-grüner Niederschlag, der dem Chromoxydhydrat ähnlich, nur etwas heller ist. Es findet dabei keine Wasserstoffentwickelung statt. Journ. Bd. XXXV, S. 32. — Diesen Niederschlag, der aber dem blauen Chromoxydhydrat ähnlich war, hatte ich erhalten und eine eben so schwache und langsame Wasserstoffgas-Entwickelung beobachtet wie bei dem Chromoxydulhydrat.

wasserstoffsäure wird er ziemlich langsam aufgelöst, und zwar n verschlossenen Gefässen unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Zur Darstellung der Salze wurde das Chromchlorür auf die eben gegebene Weise dargestellt, bei Abschluss der Luft in Wasser löst und durch luftfreie Lösungen von Kali- oder Natronsalzen gefällt und die Niederschläge bei Ausschluss der Luft gewaschen.

Die Auflösung von *Bromkalium* giebt mit der des Chromchlorürs keine Fällung; die Farbe der Flüssigkeit wird nur etwas dunkelgrüner. Durch Alkohol wird die durch Quecksilber geschlossene Flüssigkeit nicht getrübt. —

Dieselbe Reaction findet statt beim *Jod-* und *Rhodankalium*. — Der Luft ausgesetzt, nehmen die Lösungen eine bräunliche Farbe an; die mit Jodkalium versetzte setzt ein gelbes oder braungrünes Sediment ab.

Fluorkalium schlägt ein grünliches Pulver nieder, die Flüssigkeit darüber wird fast farblos.

Mit *Schwefelsäure* gelang es auf keine Weise das Chromoxydul zu verbinden. Es war vergeblich, das Chromoxydulhydrat in Schwefelsäure auflösen zu wollen, oder die Lösung durch schwefelsaures Kali, Natron, Zinkoxyd, Magnesia zu fällen zu versuchen, oder die Lösung des Chromchlorürs durch Schwefelsäure zu zersetzen. Ich stand daher von fernern Versuchen darüber ab.

Schwefligsaures Chromoxydul.

Mit schwefligsaurem Kali vermischt, giebt das Chromchlorür einen ziegelrothen Niederschlag, welcher, bei Ausschluss der Luft gewaschen, in einigen Tagen kastanien- oder flohbraun und nach einiger Zeit von der Oberfläche aus blaulich-grün wird. An der Luft erleidet er sehr schnell diese Umwandlung, indem er in basisches schwefligsaures Chromoxyd übergeht.

Phosphorsaures Chromoxydul.

Phosphorsaures Natron giebt mit Chromchlorür einen reichlichen, prächtig blauen Niederschlag, welcher durch Säuren leicht gelöst und an der Luft schnell grün wird.

Borsaures Chromoxydul.

Durch Borax entsteht ein hellblauer Niederschlag, ohne den geringsten Stich in's Grüne. Durch neutrales borsaures Natron entsteht eine ganz ähnliche Fällung. Diese lösen sich in freien Säuren, nicht aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels.

Kohlensaures Chromoxydul.

Der Niederschlag, welcher durch ein kohlensaures Alkali hervorgebracht wird, ist in vielen Beziehungen der kohlensauren Magnesia, dem kohlensauren Zinkoxyd und Eisenoxydul ähnlich. Den noch siedenden Lösungen kohlensaures Kali hinzugesetzt, bildet das Chlorür einen rothen oder rothbraunen Niederschlag, welcher, wenn das Sieden sofort unterbrochen wird, im verschlossenen Gefäss allmählig eine blaulich-grüne Farbe annimmt, während die Flüssigkeit gelb wird und schuppenförmige, braungelbe, glänzende Krystalle absetzt, welche, auf Fliesspapier gelegt, undurchsichtig werden, an der Luft sich grün färben, aber dabei glänzend bleiben. In Wasser werden sie gelb und geben eine gelbe Lösung mit Hinterlassung eines grünlich-blauen Rückstandes.

Wurde indessen das Chromchlorür der wieder erkalteten Lösung zugesetzt, so schied sich bald ein schweres, gelbes Pulver aus, bald ein blaugrüner flockiger Niederschlag, welcher aus jenem zu entstehen schien; denn wenn das gelbe Pulver durch Wasser zu einer rothen Flüssigkeit gelöst wurde, so vermehrte sich allmählig der flockige Absatz. Wird die gelbe oder braunrothe Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, so nimmt sie eine grüne Farbe an, indem sich ein grünlicher Absatz ausscheidet, der sogleich durch einen Zusatz von Alkohol niedergeschlagen wird. Wird die Flüssigkeit in abgeschlossene Gefässe gebracht, *so entweicht* Kohlensäure, die Flüssigkeit trübt sich und der

rste grünliche und flockige Niederschlag bildet sich; dieser ent-
ickelt Kohlensäure und Wasserstoffgas, wird rothbraun und
cheint in Péligot's Chromoxyduloxydhydrat überzugehen.

Der aus der kalten Lösung gefällte Niederschlag wird durch
ochen nicht verändert, ausser dass er die Kohlensäure entwei-
ıen lässt und sich nun ohne Aufbrausen in Säuren löst. —
weifach-kohlensaures Kali verhält sich eben so wie das neutrale
lz; nur entweicht eine grössere Menge von Kohlensäure mit
ftigem Aufbrausen und ein grösserer Theil des kohlensauren
ıromoxyduls wird in Lösung erhalten.

Oxalsaures Chromoxydul.

Durch oxalsaures Kali wird dieses Salz graulich-blaugrün
fällt; es scheint in der tief blaugrünen Flüssigkeit grössten-
eils löslich zu sein.

Essigsaures Chromoxydul.

Dieses Salz, welches allein krystallisirt erhalten wurde, stellte
h durch Vermischen einer warmen Lösung von essigsaurem Natron
it Chromchlorürlösung dar. Die Flüssigkeit erschien anfangs
th; beim Erkalten setzten sich rothe, glänzende, durchsichtige
ystalle ab, welche schiefe rhombische Prismen bildeten. Feucht
erden die Krystalle an der Luft sehr schnell, im getrockneten
ıstande langsamer in ein grünes, in Wasser lösliches Pulver
ngewandelt; sie müssen daher in einer mit Kohlensäure ange-
llten Flasche aufbewahrt werden. Heisses Wasser löst sie leicht,
ltes wenig auf.

Das Salz wurde der Verbrennung unterworfen, wobei ich
ich des Hess'schen Apparats bediente, indem ich das Salz im
latinschiffchen verbrannte, wodurch ich im Stande war, sogleich
ıch die Menge des Oxyds zu bestimmen. Im Uebrigen wen-
ete ich die Vorsichtsmaassregeln an, welche Marchand und
rdmann ausführlich beschrieben haben *).

*) Dies. Journ. Bd. XXVII, S. 129.

1,217 Grm. des im Vacuum wohlgetrockneten Salzes gaben 1,118 Grm. Kohlensäure und 0,441 Grm. Wasser. 0,498 Grm. Chromoxyd blieben zurück.

Darnach besteht das Salz aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	25,045	4	25,347
Wasserstoff	4,026	8	4,211
Sauerstoff	34,232	4	33,741
Chromoxydul	36,697	1	36,701
	100,000		100,000.

Die Formel $\dot{C}r\,\ddot{A}c + \dot{H}$, welche dieser Zusammensetzung entspricht, ist von Péligot angegeben.

Ameisensaures Chromoxydul.

Ameisensaures Natron färbt die Auflösung des Chromchlorürs schön tief blau, wie schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Die Lösung setzt keine Krystalle ab; im Vacuum eingedampft, liefert sie eine grüne Masse, in welche Krystalle von Chlornatrium eingemischt sind. Ueber Quecksilber mit ausgekochtem Alkohol gemischt, lässt sie einen röthlich-violetten Niederschlag fallen.

Citronensaures Chromoxydul.

Unter allen Salzen des Chromoxyduls zeigt diess die wenigste Beständigkeit. Der violettrothe Niederschlag wird in der Hitze augenblicklich, langsamer in der Kälte, zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit aufgelöst, während sich Kohlensäure entwickelt.

Bernsteinsaures Chromoxydul.

Der Niederschlag, welcher durch bernsteinsaures Natron im Chromchlorür entsteht, ist im feuchten Zustande fast scharlachroth; im Vacuum getrocknet, wird er heller, zuletzt wird er theilweise blaugrau, welche Farbe er an der Luft sehr schnell annimmt.

Von dem getrockneten rothen Pulver wurden zwei Portionen *der Verbrennung* unterworfen.

0,788 Grm. lieferten 0,730 Grm. Kohlensäure, 0,234 Grm. Wasser und 0,326 Chromoxyd.

0,820 Grm. gaben 0,766 Grm. Kohlensäure, 0,236 Grm. Wasser, 0,338 Grm. Chromoxyd.

Daraus folgt die Zusammensetzung:

	Gefunden. 1.	2.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	25,254	25,488	4	25,616
Wasserstoff	3,299	3,195	6	3,192
Sauerstoff	34,391	34,244	4	34,100
Chromoxydul	37,056	37,073	1	37,092
	100,000	100,000		100,000.

Daraus folgt die Formel $\dot{C}r\,\ddot{S}c + \dot{H}$.

Benzoësaures Chromoxydul.

Aus der Auflösung des benzoësauren Kali's fällt das Chromchlorür einen hellen graurothen Niederschlag, welcher sich an der Luft wie der vorige verändert. Ueber Schwefelsäure im Vacuum oder im Wasserstoffstrom getrocknet bei 100° C., verlor er anfangs Wasser und wurde dabei blaulich-aschgrau.

0,657 Grm. gaben 1,350 Grm. Kohlensäure und 0,2025 Grm. Wasser und hinterliessen 0,1719 Grm. Chromoxydul.

Daraus folgt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	56,027	14	56,873
Wasserstoff	3,425	10	3,374
Sauerstoff	17,078	3	16,224
Chromoxydul	23,470	1	23,529
	100,000		100,000.

0,790, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,208 Grm. Chromoxyd und 0,186 Chromoxydul oder 23,544%. Das Salz besteht also aus: $\dot{C}r\,\ddot{B}z$.

Vergleichende Tafel über die Reactionen der

Reagens.	Neutrales Chromchlorid $\dot{C}r\,\dot{C}l_3$.	Basisches Chromchlorid $2\,\dot{C}r\,\dot{C}l_3 + \ddot{C}r$.
Fluorkalium.	Zuerst keine Veränderung, sodann Trübung, endlich grüner Niederschlag.	Eben so.
Bromkalium.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.
Jodkalium.	Keine Veränderung. Endlich wird die Flüssigkeit rothbraun.	Nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag.
Rhodankalium.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.
Schwefligsaures Kali.	— —	Blaugraugrüne Trübung.
Borax.	Blaugraugrüner Niederschlag.	Eben so.
Neutral. bors. Natron.	— —	— —
Phosphors. Natron.	Grüner Niederschlag.	— —
Kohlensaures Natron.	Blaugrüner Niederschlag.	Blaugrüner Niederschlag.
Oxalsaures Kali.	Keine Reaction, nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit violett.	Keine Reaction.
Saures weinsaures Kali.	Keine Veränderung.	Keine Reaction. Erst später schwache Trübung.
Brechweinstein.	— —	Hellgrüner Niederschlag.
Essigsaures Natron.	— —	Keine Veränderung.
Ameisens. Natron.	— —	— —
Citronensaures Kali.	— —	— —
Bernsteins. Natron.	— —	Graublaue Trübung.
Benzoësaures Kali.	Nach einer halben Stunde grünliche Färbung.	Nach kurzer Zeit graublauer Niederschlag.
Schwefelammonium.	Grüner Niederschlag.	Eben so.

Chromoxyd- und Chromoxydul-Salze.

Krystallis. schwefelsaures Chromoxyd-Kali. $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{Cr}\ddot{S}_2 + 24$ Aq.	Chromchlorür Cr Cl.
Die Lösung wird grün.	Hellgrüner Niederschlag.
Keine Veränderung. Die Flüssigkeit wird hellgrün.	Die Lösung wird dunkelgrün. Keine Reaction.
Rothe Lösung. Grüne Lösung.	Dunkelgrüne Lösung. Ziegelrother Niederschlag, nach einigen Tagen braunroth.
Die Flüssigkeit wird hellgrün, dann ein Niederschlag.	Hellblauer Niederschlag.
— —	— —
Schmuzig violetter Niederschlag. Hellblaugrauer Niederschlag, unter Kohlensäure-Entwickelung tiefer werdend. Die Flüssigkeit wird grün, nach einigen Stunden wieder violett.	Schön blauer Niederschlag. Gelbgrüner Niederschlag. Die Flüssigkeit wird gelb. Ein grau-blaulich-grüner Niederschlag; die Flüssigkeit wird blaugrün.
Keine Veränderung.	Keine Veränderung.
Die Lösung wird grün.	Grüne Flüssigkeit.
Grüne Flüssigkeit.	Die Flüssigkeit wird roth und setzt rothe Krystalle ab.
Keine Veränderung. Grüne Flüssigkeit.	Die Flüssigkeit wird schön blau. Violettrother Niederschlag, nachdem eine Gasentwickelung stattgefunden bald verschwindend.
— —	Scharlachrother Niederschlag.
Graublauer krystallinischer Niederschlag.	Hellrother Niederschlag.
Eben so.	Schwarzer Niederschlag.

Tabula atomica.

Nomina.	Symbola.	Pondera atomica.	Logarithmi.	Partes centesimales. + E.	— E.
Chromium.	Cr	335,091	2,5251628	—	—
	Ćr	670,182	2,8261928	—	—
Acidum chromicum.	C̈r	635,091	2,8028360	52,763	47,237
	2 C̈r	1270,182	3,1038653	—	—
	3 C̈r	1905,273	3,2799566	—	—
Bioxidum chromicum.	C̈r	535,091	2,7284276	62,623	37,377
Oxidum chromicum.	C̈̄r	970,182	2,9868532	69,078	30,922
	2 C̈̄r	1940,364	3,2878823	—	—
	3 C̈̄r	2910,546	3,4639744	—	—
Oxidum chromosum.	Ċr	435,091	2,6385801	77,016	22,984
Chloretum chromicum.	Ćr Ćl$_3$	2000,013	3,3010328	33,509	66,491
Chloretum chromosum.	Cr Ćl	778,368	2,8911850	43,050	56,950
Sulphidum chromicum.	C‴r	937,353	2,9719032	35,749	64,251
Sulphuretum chromicum.	Ć‴r	1272,444	3,1046387	52,669	47,331
Sulphuretum chromosum.	Ćr	535,845	2,7290392	62,535	37,465.

XLIX.

Ueber das Königswasser.

Von

Gay-Lussac.

(Annal. de Chimie et de Phys. XXIII, 203.)

Das Königswasser, ein Gemenge von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure in unbestimmten Verhältnissen, ist, ungeachtet dasselbe schon den Alchimisten bekannt war und trotz seiner unbestreitbaren Wichtigkeit, vielleicht die einzige Verbindung von so hohem Alter, deren Natur die Wissenschaft bis jetzt noch nicht festgestellt hat.

Nachdem Scheele die dephlogistisirte Salzsäure (das Chlor) entdeckt hatte, schrieb Bergmann die Eigenschaften des Königswassers dem Vermögen der Salpetersäure zu, sich des Phlogistons, das er in der Salzsäure annahm, zu bemächtigen und dieselbe in die des Phlogistons beraubte Salzsäure umzuwandeln.

Berthollet's Ansicht über die Natur des Königswassers war ungefähr dieselbe, aber die phlogistische Sprache in die neuere chemische übersetzend, nahm er an, dass in dem Gemenge der Salpetersäure mit der Salzsäure ein Theil der letzteren sich mit einer gewissen Menge der in der Salpetersäure enthaltenen Lebensluft vereinigt und sich in Form von dephlogistisirter Salzsäure entwickelt, während das Salpetergas, das sich zugleich mit der dephlogistisirten Salzsäure bildet, durch die beiden Säuren in dem Königswasser festgehalten wird; besonders geschieht diess aber durch die Salpetersäure, zu der das Gas bekanntlich eine sehr grosse Verwandtschaft hat. Berthollet zeigte, dass Salpetergas sich mit dephlogistisirter Salzsäure nicht entwickeln konnte, und berief sich dabei auf eine Beobachtung in einer früheren Abhandlung über letzteren Körper, dass beide Gase im Augenblicke des Mengens sich sogleich verbinden und eine beträchtliche Volumenverminderung erleiden.

Die Erklärung von Berthollet ist, wenn man die irrige Ansicht über die dephlogistisirte Salzsäure, die er aus einer Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff bestehend annahm,

berichtigt, noch diejenige, die heutzutage von den meisten Chemikern angenommen wird. Ich werde aber im Laufe dieser Abhandlung zeigen, dass diese Erklärung auf falschen Beobachtungen beruht und daher nothwendigerweise geändert werden muss.

Man verdankt Humphry Davy einen Aufsatz über das Königswasser, der indess keine bemerkenswerthe Thatsache enthält und die Geschichte dieses eigenthümlichen Gemenges nicht weiter gerückt hat. Er stellte nur die Behauptung auf und zwar mit Unrecht, dass, wenn man in dem Königswasser die reine Salpetersäure durch Salpetersäure, die mit Salpetergas gesättigt ist, ersetze, dasselbe auf Gold und Platin ohne alle Einwirkung sei.

Edmund Davy brach endlich ein Stillschweigen von mehr als funfzig Jahren, das die Chemie in Bezug auf die räthselhafte Natur des Königswassers beobachtet hatte. Er fand, dass, wenn man gepulvertes Kochsalz mit concentrirter Salpetersäure behandelt, ein Gemenge von Gasen von orangegelber Farbe entweicht, das Chlor und ein eigenthümliches, von Wasser leicht absorbirt werdendes Gas enthält. Es gelang E. Davy nicht, diese Gase genau zu trennen, da beide das Quecksilber angriffen; da aber die neue Gasart, die er mit dem Namen *chlorsalpetrigsaures Gas* bezeichnete, weit schwerer als die atmosphärische Luft ist, so würde es E. Davy gelungen sein, es fast rein in einer zur Untersuchung hinreichenden Quantität zu erhalten, wenn er es aus einer Retorte entwickelt hätte, aus welcher es durch eine Röhre bis fast auf den Boden einer Flasche mit engem Halse geführt worden wäre. Als Davy die neue Verbindung mit Quecksilber zusammenschüttelte, welches das Chlor absorbirte und die salpetrige Säure zurückliess, fand er sie aus gleichen Volumen von jedem Gase ohne Verdichtung zusammengesetzt, woraus er die Dichte 1,759 berechnete. Könnte man aus dem Auszuge, der über Davy's Untersuchungen veröffentlicht wurde, entnehmen, dass derselbe das durch eben beschriebenen Process erhaltene Gas für rein betrachtet hätte, so möchte man wohl einige Zweifel in die Genauigkeit seiner Resultate setzen; die hauptsächlichste Thatsache aber, die Erzeugung eines eigenthümlichen Gases durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kochsalz, verdankt ihm unbestreitbar die Wissenschaft. E. Davy hat ferner die Beobachtung Berthollet's bestätigt, dass Chlor und Salpetergas sich sogleich nach der Berührung mit einander verbinden;

er zeigte ausserdem, dass das Product dieser Verbindung dasselbe sei wie dasjenige, was durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Kochsalz entsteht. Es ist diess das Product, das von Berthollet und nach ihm von allen Chemikern für salpetrigsaure Dämpfe gehalten wurde.

An die Untersuchungen von E. Davy reiheten sich die von Baudrimont an. Dieser Chemiker condensirte die neue Verbindung dadurch, dass er das aus dem Königswasser sich entwickelnde gasförmige Product in einem Gemenge von gestossenem Eis und Kochsalz abkühlte; er erhielt auf diese Weise eine Flüssigkeit von dunkel rothbrauner Farbe, die bei 7° unter dem Schmelzpuncte des Eises siedete und eine Dichtigkeit von 1,3677 besass. Baudrimont nimmt für den Dampf die Dichtigkeit 2,45—2,49 an und zieht die letztgenannte vor, weil sie mit den durch Berechnung gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Baudrimont stellte eine directe Analyse mit dem durch Abkühlung flüssig gewordenen Product des Königswassers an und drückt dessen Zusammensetzung durch die Formel:

$$N\,O_3\,Cl_2$$

aus, was mit der der Salpetersäure $N\,O_5$ in Einklang ist, in welcher 2 Aequivalente Sauerstoff durch zwei Aequivalente Chlor ersetzt worden sind. Nach dieser analogen Zusammensetzung ersetzt Baudrimont die von E. Davy vorgeschlagene Benennung der chlorsalpetrigen Säure durch den Namen *Chlorsalpetersäure (acide chlorazotique ou chloronitrique)*. Nach diesem Chemiker wäre die Chlorsalpetersäure das eigentlich wirksame Princip des Königswassers. Später werde ich Gelegenheit haben, die Abweichung der von mir erhaltenen Resultate von denen Baudrimont's hervorzuheben; in diesem kurzen geschichtlichen Abriss, der den Zweck hat, Alles, was man behufs der Kenntniss des Königswassers gearbeitet hat, anzuführen, hebe ich das Flüssigwerden des gasförmigen Productes des Königswassers, was Baudrimont zuerst bewerkstelligte, besonders hervor, weil dasselbe uns ein Mittel an die Hand giebt, dieses Product zu isoliren und besser zu untersuchen.

Obgleich man sich nicht verhehlen kann, dass die Arbeiten von E. Davy und Baudrimont die Natur des Königswassers keineswegs vollständig erforschten, gaben dieselben doch so wichtige Resultate, dass sie eine ernstliche Aufmerksamkeit der Che-

miker hätten erregen sollen. Berzelius aber begnügt sich in seinem Lehrbuch der Chemie über die Arbeit Baudrimont's Folgendes zu erwähnen:

„Es ist nicht leicht, sich über die Natur der Chlorsalpetersäure auszusprechen, wenn überhaupt diese Verbindung existirt. Baudrimont betrachtet dieselbe als Salpetersäure, in welcher zwei Aequivalente Sauerstoff durch zwei Aequivalente Chlor ersetzt worden sind. Meiner Ansicht über diese Verbindungen zufolge scheint es mir nicht wahrscheinlich, dass das Chlor das Radical mit dem Sauerstoff nicht theilen solle, so dass das Radical eine höhere Oxydationsstufe einnehme. Ich ziehe daher vor, diese Verbindung als ein Salpetersäure-Sesquichlorid zu betrachten, das nach der Formel $2\ N\ Cl_5 + 3\ N\ O_5$ zusammengesetzt ist."

Ohne nur irgend wie die Ansicht von Berzelius bestreiten zu wollen, bemerke ich, dass dieser berühmte Chemiker von der Existenz der Chlorsalpetersäure nicht überzeugt zu sein scheint und dass er, wie die meisten Chemiker, das Königswasser nach der Weise von Berthollet und Davy betrachtet. Ich hatte also Recht, im Eingange dieser Abhandlung zu bemerken, dass das Königswasser, obgleich schon seit langer Zeit über dasselbe gearbeitet wurde, in Bezug auf seine Natur noch nicht genügend bekannt ist. Um diese Lücke auszufüllen, beschreibe ich das Resultat meiner Beobachtungen.

Herr Larivière hat mich dabei unterstützt und ich nehme hier die Gelegenheit wahr, ihm meinen Dank auszudrücken.

Nachdem ich kurz die Fortschritte über das Studium des Königswassers angeführt habe, will ich zuerst untersuchen, welche Reactionen in dem Königswasser selbst ohne Mitwirkung irgend eines anderen Körpers vorgehen. Später werde ich Letzteres in Betracht ziehen.

Wenn man Königswasser, das aus einem Volumen Salpetersäure und drei Volumen Chlorwasserstoffsäure, oder selbst in unbestimmten, veränderlichen Verhältnissen dargestellt wurde, im Wasserbade einer Temperatur von 90—100° aussetzt, so erhält man ein gasförmiges Product, das, wenn man dasselbe zuerst durch eine Flasche, in welcher es einige Tropfen einer Flüssigkeit absetzt, und dann durch eine mit Chlorcalciumstückchen angefüllte Röhre leitet, sich, wie es Baudrimont entdeckt hat,

zum Theil in einem Frostgemisch von gestossenem Eis und Kochsalz condensirt. Das entweichende Gas ist Chlor, mit einer gewissen Menge Dampf gemengt, wodurch die Condensation des letzteren verhindert wird. Ich bezeichne das flüssiggewordene Product, nach den später anzuführenden Analogien, vorläufig mit dem Namen *Unterchlorsalpetersäure (acide hypochloronitrique)*.

Da diese Säure sehr flüchtig ist, sie siedet nämlich ungefähr bei 7° unter Null, so ist leicht einzusehen, dass die Luft in den Gefässen und das Chlor eine beträchtliche Menge derselben mit sich fortnehmen und zwar um so mehr, je höher die Temperatur des Frostgemisches steigt. Man muss daher so wenig als möglich Luft in dem Apparate lassen und dafür Sorge tragen, dass das Erwärmen des Frostgemisches möglichst verzögert werde.

Das gasförmige Product des Königswassers, das in einem Gefässe von einem Litre Inhalt aufgefangen worden war, hatte eine dunkel citronengelbe Farbe, die von dem eines Gemenges von Chlor und salpetrigsauren Dämpfen gänzlich verschieden war. Als aber das gasförmige Product durch das Frostgemisch gegangen war, in welchem sich der grösste Theil der Unterchlorsalpetersäure verdichtet hatte, und in einem anderen Gefässe von einem Litre Inhalt aufgefangen worden war, zeigte das Gas deutlich die Farbe des Chlors. Man überzeugt sich davon leicht, indem man ein drittes, mit Chlor angefülltes Gefäss daneben stellt.

Die Fig. 1 zeigt den zur Darstellung der Unterchlorsalpetersäure bestimmten Apparat.

A ist das Gefäss, welches das Königswasser enthält; es ist in ein Wasserbad getaucht, von welchem es erwärmt wird, die Temperatur kann deshalb nicht über 100° steigen.

B ist eine kleine Flasche, die zum Auffangen einiger Tropfen Flüssigkeit dient, welche aus dem Gefässe *A* kommen.

C, *C'* Flaschen von einem Litre Inhalt, um die Farbe des Gasgemenges aus dem Königswasser zu zeigen, die erste Flasche, bevor dasselbe in das Frostgemisch tritt, die zweite, nachdem es daraus getreten ist.

D Trockenröhre, mit Stückchen von Chlorcalcium angefüllt.

E Apparat, der in der Frostmischung steht, die Enden der beiden Arme sind ausgezogen.

F Frostgemisch, bestehend aus Eis und Salz.

G Gefäss, in welchem das, welches das Frostgemisch enthält, befindlich ist. Der Raum zwischen beiden Gefässen ist mit Sägespänen oder Heckerling angefüllt, um das Erwärmen des Frostgemisches möglichst zu verzögern.

H Röhre mit zwei Kugeln *(Pulsator)*, in die man ein wenig Wasser bringt. Sie dient dazu, um jeden Augenblick, durch die Bewegung der Blasen, den Gang der Operation kennen zu lernen. Der zweite Arm der Röhre *I* leitet die Gase in ein Kamin, damit sie den Arbeiter nicht belästigen.

Der so eben beschriebene Apparat ist zu einer Beweisführung bestimmt; handelt es sich nur darum, Unterchlorsalpetersäure darzustellen, so sind die Gefässe *C*, *C'* überflüssig.

Wenn wir auf das Gefäss, in welchem sich die Flüssigkeit verdichtet hat, zurückkommen, so zeigt die Abbildung deutlich die Gestalt und auf welche Weise es mit dem Apparat verbunden ist. Wenn die Operation fast vollendet ist und während sich noch einige Blasen zeigen, macht man die Spitze *K* des Apparates von dem Uebrigen los und schliesst sie sogleich bei der Flamme einer Spirituslampe. Diess gelingt sehr leicht, wenn man die Flamme 1—2 Centimeter entfernt vom Ende der Spitze hält und auszieht, sobald das Glas hinlänglich erweicht ist. Ungeachtet des geringen Druckes, der in dem Apparate herrscht, nähern sich doch die inneren Wände der Röhre und kleben an einander, so dass man das Ende leicht schmelzen kann, ohne das Zerbrechen der Röhre befürchten zu müssen.

Wenn diess geschehen ist, bindet man das andere Ende des Apparates *L* ebenfalls los und schliesst dieses auf dieselbe Weise.

Die aus dem Königswasser erhaltene, so eingeschlossene Flüssigkeit kann lange Zeit aufbewahrt werden; in den heissen Sommermonaten muss aber die geringste Erschütterung vermieden werden, da dieselbe eine Explosion nach sich ziehen könnte; es ist deshalb anzurathen, den Apparat unter Wasser aufzubewahren. Wir beschäftigen uns nun mit der Analyse der Flüssigkeit.

Die eben beschriebene Operation setzt es ausser allen Zweifel, dass, unabhängig von der in dem Apparate in dem Frost-

gemisch condensirten Flüssigkeit, sich eine beträchtliche Menge Chlor entwickelt. Es ist diess eine seit Berthollet von allen Chemikern, die sich mit dem Königswasser beschäftigen, unbestrittene Thatsache, und ich will mich ihrer bedienen, um zu beweisen, dass die Zusammensetzung $N\,O_3\,Cl_2$, welche Baudrimont der Flüssigkeit gab, ungenau ist, da sie diese reichlich stattfindende Chlorentwickelung nicht zu erklären vermag.

Die beiden Aequivalente Chlor, welche in der Formel der Salpetersäure zwei Aequivalente Sauerstoff ersetzt haben, können in der That das Resultat der Zersetzung zweier Aequivalente Chlorwasserstoffsäure durch zwei Aequivalente Sauerstoff nicht sein. Es ist demnach unmöglich, durch Annahme der Formel:

$$N\,O_3\,Cl_2$$

zu erklären, auf welche Weise das Chlor während der Reaction der Elemente des Königswassers sich entwickelt; nothwendigerweise muss entweder die condensirte Flüssigkeit nur einen Theil des verbundenen Chlors oder weniger Sauerstoff enthalten, als die Formel:

$$N\,O_3\,Cl_2$$

angiebt. Es fragt sich also nun, welche die wahre Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ist.

Die Analyse lässt sich leicht ausführen; sie beruht darauf, dass der Dampf dieser Flüssigkeit sich in Berührung mit Wasser zersetzt und dass das darin enthaltene Chlor sehr leicht durch Fällen mittelst einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten werden kann.

Um die Operation leichter und sicherer ausführen zu können, giebt man dem Apparat, der die condensirte Flüssigkeit aufnehmen soll, die durch die Fig. 2 dargestellte Form. Wenn der Apparat gewogen worden ist, macht man nahe dem Ende der Spitze *p* einen feinen Feilstrich. Man bringt denselben darauf unter eine Glocke *C* von ungefähr einem halben Litre Capacität, welche mit destillirtem Wasser angefüllt ist, und bricht mit einer Pincette das Ende der Spitze *p* ab; die Spitze wird mit allen Splittern sorgfältig gesammelt, um sie dann mit dem leeren Apparat wiegen zu können, damit man genau das Gewicht der analysirten Flüssigkeit erfährt. Ehe man aber den Apparat öffnet, ist es anzurathen, denselben einige Secunden in ein Frostgemisch zu tauchen, um das Verdampfen zu mässigen; es ist diess besonders

dann anzuempfehlen, wenn die umgebende Luft 12 — 15° haben sollte.

Nehmen wir nun an, der Apparat sei geöffnet, so wird sich der chlorsalpetrige Dampf schnell, doch keineswegs heftig entwickeln, wenn die Temperatur der Flüssigkeit nur einige Grad höher als der Siedepunct derselben ist; bald nimmt das Verdampfen vermöge der durch dasselbe bewirkten Abkühlung ab, letztere bewirkt oft ein Bereifen des Apparates. Man kann daher das Verdampfen bald verzögern, wenn man den Apparat einige Augenblicke in die Frostmischung taucht, bald aber auch beschleunigen, wenn man den Apparat aus der Mischung entfernt und, wenn es nöthig ist, mit der Hand berührt. In dem Maasse, als der Dampf mit dem Wasser in Berührung kommt, wird derselbe absorbirt, augenblicklich zersetzt, ohne dass sich dabei Gas entwickelt; zeigen sich aber auch einige Blasen, so werden dieselben sogleich absorbirt. Wenn sämmtliche Flüssigkeit gänzlich oder fast verflüchtigt zu sein scheint, wird der Apparat erwärmt, um nach dem Erkalten einen leeren Raum zu erzeugen; das Wasser dringt ein und füllt den Apparat gänzlich an. Um das Wasser zu entfernen, könnte man den Apparat erhitzen, es ist aber weit einfacher, die andere Spitze des Apparates abzubrechen, damit die Luft einwirken kann. In dem Wasser ist also sämmtliche flüssige Chlorsalpetersäure enthalten; man misst darauf genau das Volumen der Flüssigkeit und stellt mit Antheilen derselben die Analyse an.

Diese Lösung ist salpetrigsauer und enthält deutlich Chlorwasserstoffsäure, aber keineswegs Chlor in freiem Zustande. Sie entfärbt augenblicklich übermangansaures Kali, aber nicht eine schwefelsaure Indiglösung, wie es eine Chlorlösung thun würde.

Die Resultate einer Analyse sind:

Angewendete chlorsalpetersaure Flüssigkeit 6,370 Grm.

Nöthiges Silber, um die wässrige Lösung zu fällen, 13,458 Grm.

Diese Menge Silber verlangt Chlor 4,4239 Grm.

Die anderen Bestandtheile, der Stickstoff und der Sauerstoff, werden in Gewichten ausgedrückt durch 6,370 — 4,4239 = 1,9461 Grm.

Wir werden ferner durch die Analyse des chlorsalpetersauren Dampfes mittelst Quecksilber sehen, dass sich derselbe stets zersetzt in Chlor, das sich mit dem Quecksilber verbindet, und in

Stickstoffoxyd, das frei wird. 1,9461 Grm. würde die Menge des salpetrigsauren Gases sein, die mit 4,4239 Grm. Chlor verbunden war. Führen wir diese Zahlen auf die Aequivalente zurück und nehmen das des Chlors = 4,4375 als Einheit, so haben wir:

für ein Aequivalent Chlor

0,52 Aequivalent salpetrigsaures Gas,

oder durch Verdoppeln:

für zwei Aequivalente Chlor

1,04 Aequivalent salpetrigsaures Gas.

Bei einer anderen, mit 11,879 Grm. der Flüssigkeit angestellten Analyse brauchte ich 25,106 Grm. Silber, was 8,2526 Grm. Chlor entspricht. Auf zwei Aequivalente Chlor berechnet, findet man 1,04 Aequiv. salpetrigsaures Gas. Dieses Resultat ist dasselbe wie bei dem vorhergehenden Versuche, obgleich die Flüssigkeit das Product einer anderen Operation, jedoch unter denselben Umständen stattfindend war.

Die Flüssigkeit, welche das Königswasser giebt, würde also in runden Zahlen bestehen aus 2 Aequivalenten oder einem Volumen Chlor und einem Aequivalent Stickstoffoxyd, das ebenfalls ein Volumen ausmacht; ihre Formel würde ausgedrückt werden durch:

$$N\,O_2\,Cl_2.$$

Sie erklärt vollkommen das Chlor, das die Flüssigkeit begleitet. Um letztere darzustellen, verliert die Salpetersäure drei Aequivalente Sauerstoff, wodurch drei Aequivalente Chlor frei werden, von denen sich zwei mit dem Salpetergas vereinigen, während das dritte Aequivalent entweicht.

Königswasser, unter abweichenden Umständen dargestellt, giebt flüssige Producte, die aber keineswegs eine constante Zusammensetzung haben. Wendet man anstatt der Chlorwasserstoffsäure Kochsalz an und bedeckt dasselbe kaum mit gewöhnlicher käuflicher Salpetersäure, so erhält man, auf zwei Aequivalente Chlor, 1,30 Aequiv. Salpetergas und selbst in einem anderen Falle 1,53 Aequivalent. Lässt man Königswasser auf Gold einwirken, so ist das Verhältniss des Salpetergases im Gegentheile etwas weniger als ein Aequivalent geblieben. Diese Resultate führen natürlicherweise auf den Gedanken, dass das Product $N\,O_2\,Cl_2$ nicht das alleinige ist, welches aus dem Kö-

nigswasser entsteht, und wir werden in der That bald sehen, dass wenigstens eine andere Verbindung von der Formel:

$$N O_2 Cl$$

existirt.

Wir beschäftigen uns jetzt mit der Analyse des Dampfes, den die Flüssigkeit aus dem Königswasser lieferte; ich bezeichne ihn einfach mit dem Namen: chlorsalpetersaurer Dampf. Die Analyse desselben lässt sich sehr genau mittelst Quecksilber ausführen und bietet, wenn man sich des unter der Fig. 3 abgebildeten Apparates bedient, durchaus keine Schwierigkeit dar.

Mehrere graduirte Röhren *T* werden mit Kork *r*, *r* so verschlossen, dass derselbe bis zu einer gewissen Abtheilung in die Röhre reicht, und man bestimmt darauf ihre Capacität.

Das Korkstück ist mit einem Löchelchen versehen, das sehr klein, aber doch hinreichend gross ist, damit die Röhre *N*, zu einem feinen Röhrchen ausgezogen, frei durchgesteckt und entfernt werden kann.

Will man eine Röhre mit Dampf füllen, so taucht man einen Apparat, der chlorsalpetersaure Flüssigkeit enthält, in ein Frostgemisch und bricht eine der Spitzen ab, die man dann durch den Kork in die Röhre bringt; man entfernt nun den Apparat aus dem Frostgemisch, verschliesst das Loch in dem Korke mit dem Finger, bringt die Röhre umgekehrt unter Quecksilber und nimmt darauf den Kork hinweg. Es ist rathsam, die Hand nicht auf die Röhre zu bringen, damit der Apparat nicht erwärmt werde, man hält denselben mit einer Pincette oder einem hölzernen Halter *M*.

Sobald die Röhre auf das Quecksilber gebracht worden ist, wird das Metall sogleich angegriffen, es bedarf aber einer ziemlich langen Zeit, ehe die Einwirkung vollständig ist. Man reducirt sie auf die Dauer weniger Minuten, wenn man das Gas in eine grössere Röhre umfüllt und stark schüttelt. Die Beendigung der Operation sieht man an der Entfärbung des Gases und hauptsächlich daran, dass dasselbe nicht mehr auf Quecksilber einwirkt, wenn man es in die ursprüngliche Röhre zurückbringt, die jedoch vorher sorgfältig von dem anhängenden Quecksilberhäutchen gereinigt wurde. Der gasförmige Rückstand hat alle Eigenschaften des Salpetergases und wird von einer concentrirten Lösung von Eisenchlorür vollständig absorbirt.

Das durch die Veränderung des Quecksilbers entstandene Pulver scheint nur ein Gemenge von Chlorür mit Metall zu sein. Wird es in einer Röhre stark erhitzt, so ist durchaus nicht die Gegenwart von Salpetergas wahrzunehmen. Baudrimont machte dieselbe Beobachtung.

Die ersten Antheile des Gases, die analysirt wurden, gaben mir 50; 51,4 Salpetergas auf 100 Theile angewendetes Gas; bei den folgenden aber erhielt ich 65,7; 71,7 Salpetergas.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen erhielt ich mit einer anderen Flüssigkeit 41,0; 60,2; 75,0 Salpetergas.

Diese Resultate bestätigen demnach, dass die chlorsalpetersaure Flüssigkeit ein Gemenge ist, was auch schon aus der Analyse desselben mittelst salpetersaurem Silberoxyd hervorging. E. Davy und Baudrimont geben allerdings an, dass ihr Dampf die Hälfte seines Volumens Salpetergas gebe; Davy's Resultat aber verdient keine Beachtung, weil er von dem Dampf das Chlor nicht trennte, welches denselben immer begleitet, Baudrimont hingegen scheint sich nur auf eine sehr geringe Anzahl von Analysen beschränkt und zum Analysiren nur den ersten Antheil des von der Flüssigkeit gelieferten Dampfes benutzt zu haben.

Nach der Analyse des Dampfes mittelst Quecksilber bei der letzten Versuchsreihe wurde die Dichtigkeit des zuletzt erhaltenen Antheils bestimmt. Man bediente sich zu diesem Zwecke eines sehr leichten, mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Gläschens von 0,620 Litre Inhalt und füllte dasselbe mit Dampf, wie es Fig. 4 anzeigt.

Der Pfropfen *B* war um den Ring *Z* herum 2—3 Millimeter breit mit Talg bestrichen worden und schloss demnach das Glas hermetisch; es stand hierbei nicht zu befürchten, dass der Talg durch die Dämpfe angegriffen werden könnte, da dieselben nur durch einen sehr engen Canal mit dem Talg in Berührung kommen konnten. Die Dichtigkeit des Dampfes wurde auf diese Weise gefunden = 2,209.

Wäre der Dampf aus gleichen Volumen Chlor und Salpetergas, ohne Condensation, gebildet gewesen, so hätte die berechnete Dichtigkeit nur 1,7402 betragen müssen. Ich komme später wieder auf dieses Resultat zurück und gehe jetzt zu einer an-

deren Verbindung von Chlor mit Salpetergas über, die sich im Augenblicke des Mengens beider Gase erzeugt.

Ich leitete in ein und dasselbe Gefäss Ströme von Chlor und Salpetergas, die darauf sogleich in einen Apparat, der in einem Frostgemisch von Eis und Salz stand, weiter geführt wurden. Die stattgefundene Verbindung hatte sich in dem Gefässe durch eine glänzende orangegelbe Färbung geäussert und in dem Apparat durch eine dunkel rothbraun gefärbte Flüssigkeit, die wegen ihrer Flüchtigkeit und ihres Verhaltens gegen Wasser, so wie gewissermaassen wegen ihrer Zusammensetzung, wie ich weiter unten zeigen werde, vollkommen der aus dem Königswasser gleich war. Ehe ich aber weiter gehe, halte ich es für nicht überflüssig, die Bereitung des Salpetergases zu beschreiben, welches zu seiner Darstellung diente; ich wendete hierzu die Reaction eines Gemenges von Eisenchlorür und Chlorwasserstoffsäure auf salpetersaures Kali an, welche, nach Pelouze's Versuchen, dieses Gas vollkommen rein giebt.

Eine Flasche oder ein Ballon ist ungefähr drei Viertel mit einem Gemenge von einem Volumen Chlorwasserstoffsäure und von zwei Volumen Eisenchlorür angefüllt. Das Gemenge wird im Wasserbade bis nahe an den Siedepunct erhitzt. Fig. 5 giebt die Zusammenstellung des Apparates an.

B Ballon, welcher das Eisenchlorür und die Chlorwasserstoffsäure enthält.

T Röhre von fünf bis sechs Millimetern Durchmesser; sie dient, um in die Retorte Salpeterkrystalle zu bringen; ich habe es aber für bequemer gefunden, den Salpeter zu pulvern, daraus mit Wasser einen sehr dicken Teig zu machen und aus diesem Teige kleine Cylinder *c* zu formen, die nach dem Trocknen eine hinlängliche Consistenz annehmen.

C Waschflasche mit etwas Wasser zur Reinigung des Gases.

D Trockenröhre, mit Chlorcalcium gefüllt.

E Gefäss, in welches das Salpetergas durch die Röhre *F* und das durch einen ganz ähnlichen Apparat entwickelte Chlor durch die Röhre *G* einströmt.

H ist ein Leitrohr, das die Gase in einen Apparat leitet, der in einem Frostgemisch steht und in welchem die Condensation der Gase vor sich geht.

Die Salpetergaserzeugung kann regulirt werden, indem man

nur Cylinder von 10—15 Millimetern Länge und 2—3 Millimetern Dicke anwendet. Es ist auch von Wichtigkeit, den ganzen Kolben in das Wasser des Wasserbades zu tauchen, es werden dadurch die Schwankungen der Temperatur in dem obern Theile der Kugel vermieden, die Verschiedenheiten des Druckes zur Folge haben würden, die das Eintreten von Luft in den Apparat bewirken könnten. Der Salpeter kann auch durch Salpetersäure ersetzt werden, es ist aber in diesem Falle weit schwieriger, eine zu tumultuarische Einwirkung zu hemmen. Wir kehren jetzt zu der in dem Apparate condensirten Flüssigkeit zurück, deren Natur zu kennen von Wichtigkeit ist.

Zuvörderst suchte ich zu bestimmen, in welchem Verhältnisse sich Chlor und Salpetergas unter einander verbinden; die Operation ist aber schwierig auszuführen, da sich zu dem Versuche weder Wasser, noch Quecksilber anwenden lässt.

Ich nahm ein Gefäss *A* und eine Röhre *B*, die bei *C* an einander passten; sie wurden mittelst Smirgel eingeschliffen. Damit aber der Schluss vollkommen sei, wurde der kleine, schattirte Reif *Z Z* der Röhre mit einer dünnen Schicht von Talg versehen. An dem untern Ende von *B* befindet sich eine enge Röhre *M N* von 25—30 Centimetern Länge, die an ihrem Ende *N* in eine Spitze ausgezogen ist, damit sie durch die Flamme einer Spirituslampe leicht geschlossen werden kann. Ich nehme die Capacität von einem jeden dieser Gefässe für bekannt und ihre innere Oberfläche für völlig trocken an, es handelt sich nur darum, sie mit einem jeden Gase anzufüllen.

Das Gefäss *A* z. B. lässt sich leicht mit Chlor mittelst einer sehr engen Röhre, die bis auf den Boden geht, anfüllen. Die an beiden Enden offene Röhre *B* bringt man mit dem weiteren Ende mit dem zum Salpetergas dienenden Apparat in Verbindung; wenn die Röhre voll ist, nimmt man den Augenblick wahr, wo die Entwickelung sehr schwach ist, um vor der Lampe das ausgezogene Ende zu schliessen; der Apparat wird darauf, ohne ihn zu erwärmen, losgemacht und mit der Flasche *A* verbunden, wo durch die geringe Talgschicht *Z Z* ein genauer Schluss herbeigeführt worden ist. Die beiden auf diese Weise vereinigten Gefässe werden abwechselnd auf- und abwärts gekehrt, um die beiden Gase möglichst gleichförmig zu mengen. Das neue Product ist von sehr lebhafter orangegelber Farbe.

Um das Verhältniss eines jeden der Gase in der Verbindung kennen zu lernen, giebt es nur ein Mittel; es besteht dieses darin, eine Zusammenziehung der Gase vorauszusetzen und die Verhältnisse der beiden Gasarten zu untersuchen, bei welchen dieselbe, während sie früher constant war, sich zu vermindern beginnt. Die entsprechenden Verhältnisse sind die gesuchten.

Nehmen wir beispielsweise die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff an und setzen voraus, dass der gebildete Dampf permanent bleibe, damit wir die Volumenverminderung schätzen können, welche die beiden Gase bei ihrer Verbindung erlitten.

100 sei ein constantes Volumen Wasserstoff, das zu einem anfänglich gleichen Volumen Sauerstoff gebracht wird, welches letztere aber allmählig abnehmen wird. Die in Bezug auf das Wasserstoffvolumen stattgefundene Volumenverminderung wird gleich 50 sein und diese Zahl wird constant bleiben, bis das Verhältniss von 100 Wasserstoff auf 50 Sauerstoff erreicht ist; von diesem Puncte wird die Zusammenziehung vermindert. Es geht daraus hervor, dass dieses Verhältniss genau das der beiden Gase ist, um Wasser zu bilden. Nähme man ein constantes Volumen von 100 Sauerstoff und liesse das Volumen des Wasserstoffs variiren, so würde man zu einem ähnlichen Resultat gelangen.

Anstatt dieser unsichern Versuche aber können zwei Versuche unmittelbar die Zusammenziehung der beiden Gase und die Verhältnisse, in denen sie sich verbinden, geben, vorausgesetzt jedoch, dass das eine der Gase sich in Bezug auf das andere abwechselnd im Ueberschusse vorfindet.

Nehmen wir an 100 Wasserstoff und 300 Sauerstoff, so wird die auf das Volumen des Wasserstoffs bezogene Verdichtung, welche letztere gänzlich verschwindet, gleich 50 sein.

Nehmen wir andrerseits 100 Sauerstoff und 300 Wasserstoff, so wird die auf das Volumen des Sauerstoffs bezogene Verdichtung, der seinerseits auch gänzlich verschwindet, gleich 100 sein.

Da nun diese beiden Verdichtungen, die eine in Bezug auf den Wasserstoff 50 und die andere auf den Sauerstoff bezogen 100 beträgt, so geht daraus nothwendigerweise hervor, dass diese beiden Gase sich in umgekehrtem Verhältnisse verbinden, d. h. 100 Sauerstoff mit 200 Wasserstoff.

Was so eben von dem Wasserstoff und dem Sauerstoff gesagt wurde, gilt auch genau von der Verbindung des Chlors mit dem Salpetergas und ich kann mich daher kurz fassen, ohne der Klarheit Eintrag zu thun.

Nehmen wir den aus zwei Gefässen gebildeten Apparat, Fig. 6, wieder vor, in welchem beide Gase gemischt wurden. Er wird durch ein Bret gehalten und das ausgezogene Ende der Röhre *B* taucht in ein Quecksilberbad; das Ende der Spitze wird darauf abgebrochen und das Quecksilber steigt in der Röhre *m n* bis zu der Höhe von *h*. Diese Röhre muss eng sein und höchstens 2—3 Millimeter Durchmesser haben, damit das Quecksilber so wenig als möglich durch die chlorsalpetersaure Verbindung angegriffen werde; der geringe Durchmesser der Röhre aber macht nöthig, dass man der Quecksilbersäule *h* die von ihrem Durchmesser bedingte Depression hinzurechnet.

Um die Verdichtung oder Volumenverminderung der beiden Gase bei ihrer Verbindung kennen zu lernen, muss das gegenwärtige Volumen, das dem ursprünglichen, minus dem Volumen des aufgestiegenen Quecksilbers, wegen des Druckes *P—h*, den dasselbe auszuhalten hat, gleich ist, auf den Druck *P* im Augenblicke des Gemenges beider Gase zurückgeführt werden. Die Differenz dieser beiden Volumen wird die Verdichtung geben, welche man auf das Volumen desjenigen der beiden Gase bezieht, welches in Bezug auf das andere fehlt.

Als ich auf diese Weise verfuhr, fand ich nach mehreren unter sich übereinstimmenden Versuchen, dass, wenn man annimmt, dass das Salpetergas enthaltende Gefäss 300 halbe Cubikcentimeter fasst und das des Chlors 100, die auf das Volumen des Chlors bezogene Verdichtung 100 beträgt und umgekehrt, d. h. wenn wir das Chlor in das 300 halbe Cubikcentimeter haltende Gefäss bringen und das Salpetergas in das 100 fassende, so wird die auf das Volumen des Salpetergases bezogene Volumenverdichtung auf 50 reducirt. Daraus folgt, dass das Verhältniss, in welchem sich Chlor und Salpetergas unter einander verbinden, das von 50 zu 100 oder von 100 zu 200 ist, gerade so, wie es für den Sauerstoff und Wasserstoff der Fall ist.

Folglich lässt sich die neue Verbindung durch die Formel:

$$N\,O_2\,Cl$$

ausdrücken, welche der der salpetrigen Säure $N\,O_3$ entspricht,

in welcher ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Chlor ersetzt worden ist. Nach dieser Analogie der Zusammensetzung bezeichne ich diese Verbindung mit dem Namen: *chlorsalpetrige Säure.*

Es giebt demnach zwei aus Chlor und Salpetergas zusammengesetzte Producte, das Product $N O_2 Cl_2$ im Maximum des Chlors, das aus dem Königswasser unter gewissen Umständen entsteht, und das durch unmittelbare Vereinigung der beiden Gase entstandene Product, im Minimum des Chlors.

Das letztere, auf synthetischem Wege in gasförmigem Zustande erhaltene Product kann nicht genau analysirt werden; es lässt sich aber auch, wie schon angegeben wurde, ein flüssiges Product erhalten, wenn man das Gemenge der beiden Gase einer Temperatur von 15—20° unter Null aussetzt; ich suchte dessen Zusammensetzung zu bestimmen.

Bei der Analyse des einen dieser flüssigen Producte mittelst salpetersaurem Silberoxyd, wobei ich ganz auf dieselbe Weise wie bei dem aus Königswasser erhaltenen verfuhr, erhielt ich auf ein Aequivalent Chlor = 4,4375, 0,7917 Aequivalent Salpetergas.

Mit einem flüssigen Producte erhielt ich 0,8377 Aequivalent Salpetergas und endlich mit einem dritten Product 0,8247 Aequivalent anstatt einem Aequivalent = 3,750, das ich nach der Formel;

$$N O_2 Cl$$

hätte erhalten sollen.

Aus diesen Resultaten könnte man schliessen, dass im Augenblicke der Verdichtung des chlorsalpetrigsauren Dampfes durch die Kälte, mit einem Ueberschusse des einen oder des anderen Gases, hauptsächlich aber mit dem Chlor gemengt, die Verhältnisse verändert worden sind. Es erscheint diess nicht unwahrscheinlich, da die beiden Körper in gasförmigem Zustande ohne alle Einwirkung auf einander sind, während, wenn der eine von ihnen flüssig geworden ist, er die Eigenschaft erlangt hat, den anderen aufzulösen. Der Wasserdampf bietet hinsichtlich des Chlors, der Kohlensäure, der schwefligen Säure u. s. w. ein ähnliches Beispiel dar.

Nachdem ich gefunden hatte, dass die Menge des Salpetergases in dem chlorsalpetrigsauren Dampfe in dem Verhältnisse zunimmt, als die Flüssigkeit sich dem Endpuncte der vollstän-

digen Verflüchtigung nähert, stellte ich eine neue Quantität dieser Flüssigkeit dar, indem ich Salpetergas mit Chlor verband. Nachdem ich ungefähr drei Viertel davon hatte verflüchtigen lassen, analysirte ich vermittelst Quecksilber die folgenden Portionen Dampf.

Ein erster Versuch gab:

für 100 Dampf 83,7 reines Salpetergas;

ein zweiter Versuch 89,4;

ein dritter Versuch 89,9.

Endlich stellte ich chlorsalpetersaure Flüssigkeit mit getrocknetem Kochsalz und concentrirter Salpetersäure dar, so dass das Salz nicht vollständig dadurch bedeckt wurde, und analysirte die ersten und die letzten Antheile des Dampfes.

Die ersten Antheile gaben:

47,5; 50,6; 52,6; 61,0 Salpetergas.

Ich analysirte darauf die im letzten Antheile und erhielt:

80,2; 87,2; 91,3; 93,0 Salpetergas.

Diese verschiedenen Resultate beweisen, dass die aus Königswasser dargestellte Flüssigkeit, eben so wie diejenige, welche aus der directen Verbindung des Chlors mit dem Salpetergas entsteht, Gemenge der beiden Producte $N O_2 Cl_2$ und $N O_2 Cl$ in veränderlichen Verhältnissen sind. Das erstere ist etwas flüchtiger als das letztere, die Differenz ist aber zu klein, um sie dadurch auf genaue Weise trennen zu können. Diese veränderlichen Gemenge erklären, warum auch die erhaltenen Dichten nicht im Einklang unter einander sind; ich unterliess deshalb, sie zu wiederholen.

Die beiden Producte $N O_2 Cl_2$ und $N O_2 Cl$ scheinen viel Analogie mit der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure darzubieten; die Zusammensetzung ist analog, sie gleichen sich ferner durch eine auffallende Beweglichkeit. Obgleich ich diese Verbindungen als Säuren betrachte, von welchen man die erste $N O_2 Cl_2$ mit dem Namen der *Unterchlorsalpetersäure* und die zweite $N O_2 Cl$ mit dem Namen der *chlorsalpetrigen Säure* bezeichnen kann, so geschieht dieses doch vielmehr durch Analogie als durch directe Versuche. Eben so wie die entsprechenden Säuren des Stickstoffs, zersetzen sie sich unmittelbar, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, und erzeugen Chlorwasserstoffsäure und die der Untersalpetersäure, in Wasser gelöst.

Wenn $N O_2 Cl$ in dem Gemenge vorherrscht, so ist seine Lösung mit Entwickelung von Salpetergas begleitet, die erst nach einiger Zeit aufhört. Gasförmiges Ammoniak und der Dampf wirken lebhaft auf einander ein; aber diese beiden Körper zersetzen sich und erzeugen bekanntlich viel Chlorammonium und Stickstoff.

Der Dampf der aus dem Königswasser erhaltenen Flüssigkeit $N O_2 Cl_2$ wird leicht von concentrirter Schwefelsäure absorbirt und ertheilt derselben eine gelbgrüne Farbe, es entweicht Chlor und Chlorwasserstoffsäure. Giesst man die mit diesem Dampf gesättigte Schwefelsäure in einem dünnen Strahl in Wasser, das sich in einer Kohlensäureatmosphäre befindet, so findet sogleich reichliche Entwickelung von Salpetergas statt. Mit Schwefelsäure, die 1,5 Aequivalent Wasser enthält und demnach die Eigenschaft hat, Salpetergas zu absorbiren, entwickelt sich ziemlich reines chlorwasserstoffsaures Gas, so dass fast Absorption zu befürchten ist, und die Schwefelsäure wird sehr salpetrig.

Gleiche Resultate wurden mit dem Dampfe der aus Salpetergas und Chlor dargestellten Flüssigkeit erhalten, sie nähern sich der Formel:

$$N O_2 Cl.$$

Aus diesen Resultaten geht augenscheinlich hervor, dass nur durch die doppelte Einwirkung der Schwefelsäure und des Wassers die chlorsalpetersäurehaltigen Dämpfe zersetzt wurden; es entstanden als Zersetzungsproducte sich entwickelndes chlorwasserstoffsaures Gas und salpetrige Dämpfe, die mit der Schwefelsäure in Verbindung blieben.

Das mit hinlänglich concentrirten Säuren dargestellte Königswasser kann nach den Umständen ein Gemenge der zwei Verbindungen $N O_2 Cl_2$ und $N O_2 Cl$ in verschiedenen Verhältnissen enthalten; der Einfachheit wegen wollen wir aber annehmen, dass sich nur eine einzige Verbindung und zwar $N O_2 Cl_2$ bildet. Ich will nun näher erörtern, auf welche Weise sich das Königswasser bei verschiedenen Temperaturen verhält.

Ich stelle zuerst als Thatsache fest, dass das sowohl mit concentrirten, so wie mit sehr verdünnten Säuren dargestellte Königswasser stets dieselbe Reaction zeigt und dass sich in allen Fällen $N O_2 Cl_2$ bildet. Ich will nun zeigen, wie sich das Königswasser bei der Einwirkung der Wärme verhält, und beginne

mit dem, das durch concentrirte Säuren in dem constanten Verhältnisse von einem Aequivalent Salpetersäure auf drei Aequivalente Chlorwasserstoffsäure erhalten worden ist.

Selbst bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich das frisch dargestellte Königswasser durch den chlorsalpetersauren Dampf und das Chlor, die sich in der Flüssigkeit entwickeln. Ist das Königswasser in einem Gefässe enthalten, an welchem sich ein Rohr befindet, das nur einige Millimeter in's Wasser taucht, so bemerkt man keine Gasentwickelung; es stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht her zwischen dem Bestreben des Königswassers, sich zu zersetzen, und dem Bestreben der schon entstandenen Producte (des chlorsalpetersauren Dampfes, des Chlors und des Wassers), dasselbe wieder herzustellen. Durch dieses Band wird das Chlor in der Flüssigkeit festgehalten, was zu dem Glauben Veranlassung geben könnte, dass dasselbe eben so löslich in Königswasser als der Dampf sei, da es sich niemals ohne dessen Begleitung entwickelt. Mit einem Worte, die unaufhörliche Einwirkung aller Körper hält alle im Gleichgewicht und verhindert, dass sie sich trennen. Erhöht man die Temperatur, so stellt sich ein anderes ähnliches Gleichgewicht her, steigert man die Temperatur bis auf 100° im Wasserbade, so entwickeln sich Chlor und die chlorsalpetersauren Dämpfe in Folge der erhaltenen, wachsenden Elasticität und werden in dem Königswasser durch andere Producte, die sich ihrerseits entwickeln, ersetzt. Das durch das gasförmige Product erschöpfte Königswasser wird bald unthätig; man erweckt die Thätigkeit wieder, wenn man die Temperatur allmählig steigert, die man ohne Nachtheil bis zu der eines mit Kochsalz gesättigten Wasserbades steigern kann. Erhitzt man im freien Feuer bis zum Siedepunct des Königswassers, so findet sich das Chlor und der chlorsalpetersaure Dampf mit Wasserdampf gemengt, der sich in dem Kühlapparat condensirt; der chlorsalpetersaure Dampf hält sich durch das überschüssige Chlor und wird nur langsam absorbirt.

Der Versuch ist besonders überraschend, wenn man Königswasser anwendet, das mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt und folglich sehr schwach ist. Bei der gewöhnlichen Temperatur bleibt es farblos, aber bis zum Sieden erhitzt, wird es hellgelb und der Dampf füllt, wenn er fast ganz von den damit gemengten Wassertheilen befreit worden ist, indem er durch

den Kühlapparat geht, schnell Glocken an, die man zum Auffangen hingestellt hatte. Mit der Zeit wird das Gasgemenge vollständig absorbirt und wenn ein und dasselbe Wasser das ganze Product aufgenommen, so stellt dasselbe ein sehr schwaches Königswasser dar, das weder Indig, noch übermangansaures Kali entfärbt. Unterbricht man aber die Absorption des Gemenges von chlorsalpetersaurem Dampfe mit Chlor, ehe dieselbe beendigt ist, so wird das Chlor darin prädominirend sein und man wird, nachdem man es in ein anderes Gefäss zum Absorbiren gebracht hat, zwei Auflösungen haben, die sich gegenseitig ergänzen; einerseits hat man eine Lösung von Chlor, die augenblicklich den Indig zerstört, und andrerseits eine chlorsalpetersaure Lösung, die aus Mangel an Chlor salpetrigsauer ist und übermangansaures Kali entfärbt.

Es scheint mir also vollkommen bewiesen, dass das Königswasser, concentrirt oder schwach, sich besonders bei Mitwirkung von Wärme und ohne irgend einen anderen Körper in chlorsalpetersauren Dampf, Chlor und Wasser zersetzt. Es handelt sich jetzt nur darum, die Art der Einwirkung auf diese Körper näher zu betrachten.

E. Davy und besonders Baudrimont betrachteten das chlorsalpetersaure Product als das wirksame Princip des Königswassers; es ist diess aber ein Irrthum. Dieses Product ist ein rein zufälliges und den andern Umständen, in denen sich das Königswasser befindet, untergeordnet. Bei Gegenwart eines Körpers aber, den man der Einwirkung des Königswassers, in welchem sich dieses chlorsalpetersäurehaltige Product nicht fertig gebildet vorfindet, aussetzt, lässt sich nicht annehmen, dass es sich nur bilde, um sich sogleich darauf wieder zu zersetzen. Es kann ohne allen Zweifel durch eine grosse Anzahl von Körpern zersetzt werden, darin liegt aber noch kein Beweis seiner ausschliesslichen Wirksamkeit und ich will sogleich zeigen, dass, wenn man Vorstehendes annimmt, die Auflösung des Goldes und vieler anderer Metalle in Königswasser durchaus unerklärbar wird.

Das Königswasser ist mithin, wie es auch schon Bergmann und Berthollet nach der Entdeckung der dephlogistisirten Salzsäure von Scheele erkannten, *chlorend (chlorurant)*; es wirkt vermöge des Chlors, das sich durch den Einfluss mehrerer Verwandtschaften bilden kann; die anderen Producte sind nicht

dieselben, wenn man verschiedene Körper seiner Einwirkung unterwirft. Ich führe als erstes Beispiel die Auflösung des Goldes in Königswasser an.

Ich brachte in einen kleinen Kolben 13 Grammen Blattgold, ohne es fest zusammenzudrücken, damit das Königswasser hauptsächlich auf das Gold und nicht auf sich selbst wirke, wie es geschieht, wenn man dasselbe nur der Einwirkung der Wärme aussetzt. Kaum hatte die Berührung des Goldes mit dem Königswasser stattgefunden, als sich einige rothe Dämpfe zeigten, die ich dem Vorhandensein von einer Spur Kupfer in dem Golde zuschrieb. Die Einwirkung ging darauf langsam vor sich und musste durch ein erwärmtes Wasserbad befördert werden. Es entwickelte sich wenigstens kein sichtliches Chlor, die Farbe des Dampfes war aber mit Roth untermengt, als wenn derselbe salpetrigsaures Gas enthalten hätte. Die in dem Apparat verdichtete Flüssigkeit glich den andern beiden chlorsalpetersauren Flüssigkeiten, von denen bisher die Rede war. Die Analyse vermittelst salpetersauren Silberoxyds gab, auf zwei Aequivalente Chlor, 0,928 Aequivalente Salpetergas.

Die einfachste Erklärung dieses Versuches würde folgende sein: Die Einwirkung des Königswassers auf das Gold ist in Bezug auf die Producte dieselbe, wie die in seinem Innern stattfindende Reaction. In dem letztern Falle ist das gasförmige Product ein Gemenge von Chlor und chlorsalpetersaurem Dampf und in dem ersteren hält das Gold das Chlor zurück, während nur der Dampf entweicht. Es lässt sich indessen nicht läugnen, dass das Gold die Zersetzung des Königswassers erleichtert, ohne jedoch dessen Natur zu verändern; die Mitwirkung des Goldes ist aber nicht nothwendig, da die Zersetzungsproducte, mit oder ohne Beihülfe des Goldes, dieselben sind. Es geht daraus ferner hervor, dass das Gold nicht die Chlorsalpetersäure zersetzt hat, denn wenn diese Säure das wesentliche, wirksame Princip des Königswassers wäre, so hätte keine Auflösung stattfinden können.

H. Davy behauptete (*Annales de Chimie et de Physique, tome I, p. 327*), dass ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, die mit Salpetergas gesättigt ist, Gold nicht löse; ich wollte diesen Versuch mit mehr Deutlichkeit wiederholen und bediente mich dazu der Untersalpetersäure, die von der Zersetzung des salpetersauren Bleioxydes durch die Wärme

herrührte; ich stellte zu diesem Zwecke ein Gemenge von 2 Volumen Chlorwasserstoffsäure auf ein Volumen Untersalpetersäure dar, mit der Vorsicht, vorher eine jede Säure abzukühlen. In dem Augenblicke, in welchem die Untersalpetersäure in einem dünnen Strahle in die Chlorwasserstoffsäure floss, erzeugte sich eine heftige Entwickelung von Salpetergas, das sich in der Luft als rother Dampf verbreitete. Die Untersalpetersäure hat demnach durch die Chlorwasserstoffsäure eine ähnliche Zersetzung wie durch das Wasser erlitten und die Bedingungen folglich, die man festzustellen glaubte, waren gänzlich verändert worden.

Nachdem die beiden Säuren gemengt waren, wurde das Gemenge in einen kleinen Kolben gebracht, in welchem sich 13 Grammen Blattgold befanden. Die Einwirkung ging äusserst lebhaft vor sich, die Goldblättchen wurden beträchtlich dünner und verschwanden ziemlich schnell mit Ausnahme einer geringen Menge von Pulver, das ziemlich lange Zeit widerstand. Das Frostgemisch so wie der Apparat waren im voraus vorgerichtet worden und es liess sich die Flüssigkeit auffangen; sie war im Verhältnisse sehr beträchtlich und schien den andern ähnlich zu sein, nur war die Farbe derselben ein wenig dunkler.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass die Angabe E. Davy's nicht genau ist, dass Königswasser, das mit Untersalpetersäure erhalten worden ist, Gold nicht auflöse. Das Gegentheil ist schon durch die Beobachtung bewiesen worden, dass der aus dem Königswasser entstandene Dampf der Flüssigkeit oft ein Gemenge von $N O_2 Cl_2$ und von $N O_2 Cl$ ist und dass die Existenz dieses letzteren Productes nothwendigerweise eine Abscheidung von Chlor voraussetzt, das die Verbindung mit Gold eingehen würde, wenn sich dasselbe in dem Königswasser befände. Bei den anderen Metallen sind die Producte, die aus ihrer Auflösung in Königswasser entstehen, je nach ihrer chemischen Energie verschieden.

So geben Silber, Quecksilber, Kupfer, mit Königswasser behandelt, Salpetergas.

Arsenige Säure, Phosphor, Eisenchlorür geben dasselbe Gas.

Es ist bemerkenswerth, dass die Zersetzung der Salpetersäure in dem Königswasser durch einen der vorstehenden Körper demselben Zeitpuncte stehen bleibt, als wenn sie allein vor-

n wäre.

Das Zinn und andere Metalle, welche eben so wie dasselbe das Wasser zersetzen, geben kein gasförmiges Product, weil sich unter Mitwirkung der Verwandtschaften Chlorammonium bildet.

Damit aber diese Vereinigung vollständig vor sich gehe, muss die Chlorwasserstoffsäure in Bezug auf die Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden sein.

Denken wir uns ein Aeq. Salpetersäure NO_5, HO und nehmen an, dass dasselbe ein Aeq. Ammoniak NH_3 bilden könne; es bedarf, um den Sauerstoff der Salpetersäure zu sättigen und dem Ammoniak den Wasserstoff zu liefern, ferner acht Aeq. Chlorwasserstoffsäure und folglich auch acht Aeq. Zinn. Es bedarf ferner eines Aeq. Chlorwasserstoffsäure, um das Ammoniak zu sättigen, im Ganzen daher neun Aeq. So sind die begrenzten Verhältnisse, die angewendet werden müssen, um die angenommenen Resultate zu erzeugen; es ist indessen ohne Nachtheil, das Verhältniss der beiden Säuren etwas zu erhöhen, wenn ihr Verhältniss zu einander dasselbe bleibt.

Dieser so angestellte Versuch ist nicht nur sehr auffallend, sondern auch noch nützlicher Anwendungen fähig. So enthält z. B. das käufliche Zinn fast immer Spuren von Arsenik; beim Behandeln desselben mit Königswasser auf die eben beschriebene Art und gelindes Erwärmen, um die Einwirkung zu beschleunigen, löst sich das Zinn ohne merkliche Wasserstoffentwickelung auf, während das Arsenik als Pulver zurückbleibt und leicht gesammelt werden kann. Es ist vortheilhaft, das Zinn in dünnen Blättern oder im granulirten Zustande anzuwenden. Der Artilleriehauptmann Massas wendet dieses Verfahren an, um die Gegenwart des Arseniks in dem käuflichen Zinn nachzuweisen.

Das mit Königswasser behandelte Zinnchlorür giebt Stickstoffoxydul; da aber die Einwirkung zu heftig sein würde, mässigt und regulirt man sie, indem man zu dem Zinnchlorür Chlorwasserstoffsäure setzt und allmählig in die Lösung Krystalle oder Cylinder von salpetersaurem Kali einträgt, eben so, wie es oben bei dem Eisenchlorür geschah.

Diese Beispiele werden hinreichen, um zu zeigen, dass die Verwandtschaft des Metalls zum Chlor innerhalb des Kreises der Wirksamkeit den Grad der Desoxydation bestimmt, auf welchen die Salpetersäure zurückgeführt wird; es ist bemerkenswerth, dass dieser Grad derselbe zu sein scheint, den die Salpetersäure allein bei einer ähnlichen Einwirkung einnimmt.

Das Gold, das von Salpetersäure nicht angegriffen wird, könnte sich also im Königswasser nicht lösen, wenn es nicht darin freies Chlor vorfände, das durch die im Innern des Königswassers vorgehende Reaction freigeworden ist.

Silber, Quecksilber, Kupfer, arsenige Säure, Phosphor, Eisenchlorür u. s. w., die mit der Salpetersäure nur Salpetergas geben, geben mit Königswasser dasselbe Product.

Chlorzinn giebt mit beiden Agentien Stickstoffoxydul.

Ich könnte noch andere Beispiele der Gleichförmigkeit der Producte durch die abwechselnde Einwirkung von Königswasser und Salpetersäure auf einen und denselben Körper anführen; ich gestehe aber, dass ich nicht genug Versuche gemacht habe, um dieser Beziehung eine grössere Allgemeinheit zu geben.

L.

Ueber das durch das Sonnenspectrum gefärbte photographische Bild.

Von

E. Becquerel.

(Annales de Chimie et de Phys. XXII, 451.)

Im Laufe der Untersuchungen, die ich seit mehreren Jahren mit verschiedenen Körpern anstellte, welche durch das Licht sich chemisch verändern, wurde ich zur Beobachtung einer Thatsache geführt, die ich in dieser Abhandlung beschreibe.

Mehrere Beobachter schon fanden, dass das Chlorsilber, je nach den Umständen, unter welchen es dargestellt wurde, oder der Farbe des Lichtes, welches auf dasselbe einwirkte, verschiedene Nüancen annimmt. So fanden Seebeck und Herschel, dass dasselbe unter der Einwirkung der rothen Strahlen eine rothe Farbe annimmt. Herschel, der diese Einwirkungen am besten untersucht hat, bemerkte, dass mit Chlorsilber überzogenes Papier, der Einwirkung eines stark concentrirten Spectrums

ausgesetzt, einen gefärbten Eindruck erhält, der so beschaffen ist, dass das Rothe lebhaft erscheint, aber sich mehr dem Ziegelrothen, als dem Rothen des Prisma's nähert; das Gelbe fehlt gänzlich, das Grüne ist dunkel und von metallischem Glanze, das Blau ist noch dunkler und geht schnell in's Schwarze über. Bei Untersuchung dieser Effecte fand ich', dass sie mit gut ausgewaschenem Chlorsilber, welches man mit etwas Gummi auf ein Papier streicht, besser wahrgenommen werden können, als vermittelst eines Papieres, das erst in eine Chlormetalllösung und dann in salpetersaures Silberoxyd getaucht wurde; das überschüssige salpetersaure Salz wirkt bei der Reaction, die unter dem Einflusse des Lichtes stattfindet, mit, wie ich es auch später zeigen werde. Wenn man auf eine mit weissem Chlorsilber überzogene Fläche ein reines und concentrirtes prismatisches Spectrum auffallen lässt, so beginnt die Einwirkung unmittelbar von dem Violetten ab, in dem Raume, der zwischen den Streifen *H* und *M* liegt, erstreckt sich dann gegen das Blau und von der anderen Seite gegen das Violette hin. Wenn man aber, anstatt auf diese Weise zu verfahren, das Spectrum auf eine Fläche fallen lässt, die durch die Einwirkung des Lichtes schon einen Eindruck empfangen und ein wenig violett geworden ist, so wird nicht nur das Chlorür vom Violetten ab schnell dunkel, sondern nimmt auch eine blaue, in dem prismatischen Blau gut bemerkbare Färbung an, entfärbt sich allmählig gegen das Gelbe zu und geht in's Rosa im Rothen über. Bisher schrieb ich diese rothe Färbung einer eigenthümlichen Reaction, die sich auf das Chlorür erstrecke, oder vielleicht auch einer Umwandlung von violettem, schon fertig gebildetem Subchlorür in metallisches Silber und weisses Chlorür (Ag_2 Cl = Ag + Ag Cl) zu; auf das Zusammentreffen der Farbe, welcher zufolge das Chlorür in dem Rothen rosa und in dem prismatischen Blau blaulich ist, hatte ich nicht Acht gegeben. Als ich aber eine ziemlich beträchtliche Quantität völlig weisses Chlorür dem diffusen Lichte unter einem grünen Glase, das nur den Anfang des Blauen und des Grünen hindurchliess, aussetzte, war ich erstaunt, nach vierzehn Tagen dieses Chlorür schön blau ohne Spur von Violett gefärbt zu sehen; ich dachte daran, das Chlorür nach allen möglichen Methoden darzustellen und mit Aufmerksamkeit die Einwirkung des Spectrums auf diese verschiedenen Präparate zu beobachten, ich wurde deshalb darauf

hingeführt, Silberblättchen, die direct durch Chlor angegriffen waren, anzuwenden. Ich erhielt folgende Resultate.

Hält man ein gut polirtes Blättchen von Silber, oder nur ein versilbertes, einige Centimeter über Chlorwasser, so nimmt es nach Verlauf einiger Minuten, in Folge der Bildung von Chlorsilber, eine weissliche Färbung an; lässt man dann auf die Oberfläche ein bis zur Länge einiger Centimeter concentrirtes Sonnenspectrum fallen, so erhält man ein photographisches Bild, das den ganzen sichtbaren Theil des leuchtenden Spectrums einnimmt. Es ist merkwürdig, dass die Einwirkung bei dem Orange beginnt, bei der Stelle, bei welcher das Licht am meisten intensiv ist, und dass sich das Bild wie das Spectrum färbt. Der Theil des Blättchens, auf welchen das prismatische Roth auffiel, ist röthlich bis zum Purpurrothen am Ende des Rothen und selbst bis zum Streifen *A*; das Orangerothe ist deutlich wahrzunehmen und das Bild geht bei *D* in's Grüne über, nachdem es vorher eine leichte gelbliche Färbung angenommen hat; das Grüne ist bis zu dem Streifen *F* gut ausgedrückt, bei welchem das Bild anfängt blau zu werden; diese Färbung geht bei *G* in's Violette über, das Violette geht bis über *H* und nimmt allmählig ab. Diesem zufolge scheint sich das Spectrum auf der Platte mit Farben abgebildet zu haben, die den seinigen ähnlich sind; setzt man die Wirkung längere Zeit fort, so dunkeln die Tinten und je nach der Intensität des Spectrums nimmt das Bild nach einer bis zwei Stunden Metallglanz an und alle Farben sind verschwunden.

Wenn man genau auf die angegebene Weise verfährt, so wird die Silberplatte nicht gleichförmig durch das Chlor angegriffen. Um eine gleiche Schicht zu haben, braucht man nur die Platte in Chlorwasser zu tauchen, so dass die Platte nur einen Augenblick untergetaucht ist, dieselbe dann abzuwaschen und zu trocknen. Gewöhnlich ist ein einmaliges Eintauchen nicht hinreichend, um eine Schicht zu erhalten, die eine gute, prismatische, gefärbte Abbildung aufnehmen kann; es muss deshalb das Eintauchen ein bis zwei Mal wiederholt werden, so dass die Platte eine weissliche, kaum rosa Färbung angenommen hat. Wiederholt man das Eintauchen, oder lässt man die Platte einige Zeit in dem Chlorwasser, so entstehen in Folge der Dicke der auf der Oberfläche entstandenen Schicht verschiedene Nüancen;

lässt man jetzt das Spectrum einwirken, so erhält man verschiedene Resultate, obgleich die allgemeinen Effecte der Färbung dieselben sind, bald waltet das Rothe, bald das Blaue, bald das Grüne in dem photographischen Bilde vor; aber immer, wenn die Farben zu erscheinen beginnen, sind sie denen der entsprechenden Theile des Spectrums am ähnlichsten.

Ich habe eine grosse Anzahl von Platten dargestellt und viele Versuche angestellt und ich darf wohl sagen, dass es sehr schwierig ist, eine weissliche Schicht, die alle Nüancen des Spectrums gut wiedergiebt, ohne Fehler zu erzeugen; durch neue Versuche glaube ich aber eine Darstellungsmethode angeben zu können, die sicherer als die vorhergehenden ist und mit welcher man unmittelbar und sicher ein schönes, gefärbtes, photographisches Bild auf der Platte erhalten kann (siehe die Anmerkung der Seite 362). Uebrigens führe ich einige Folgerungen an, die sich aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten ziehen lassen. Wenn die durch Eintauchen der Platten in Chlorwasser erhaltene Schicht etwas dick und rosenroth oder weisslich gefärbt ist, so werden die Nüancen des photographischen Bildes ziemlich schön. Lässt man die Platten während funfzehn Secunden, einer halben Minute und länger noch in der Flüssigkeit, so lässt sich auf ihnen sehr schnell das Spectrum abbilden, das erzeugte Bild hat aber gewöhnlich eine grünliche oder blauliche Färbung, die durch Vermischen mit den gefärbten Nüancen dieselben vollständig versteckt; ich muss noch hinzufügen, dass nach der Vorrichtung der Platten das Maximum der Einwirkung sich in dem Gelben findet, da, wo die grösste Lichtintensität ist, oder gegen das Rothe hin. Die am wenigsten sichtbare Farbe bei den nach vorstehender Methode erhaltenen Bildern ist die gelbe. Es lassen sich photographische Bilder erhalten, die dieselbe mit grosser Schönheit zeigen, man braucht nur eine gut präparirte Platte unter ein dunkelrothes Glas, oder besser noch unter ein vereinigtes rothes und blaues Kobaltglas (diese Vereinigung giebt nur das äusserste Roth des Spectrums) zu bringen und diese Platte durch Aussetzen derselben an das diffuse Licht purpurroth zu färben; lässt man dann auf ihre Oberfläche ein Sonnenspectrum fallen, so zeichnet sich das Orange, das Gelbe, das Grüne und das Blaue sehr deutlich n den entsprechenden Theilen des Lichtspectrums ab. Bei die-

sem Umstande nimmt das äusserste Rothe eine dunkle Purpurfarbe an, die sich über das sichtbare Roth hinaus verlängert.

Das folgende Resultat erschien mir auch vom physikalischen Gesichtspuncte aus betrachtet seltsam genug, um hier erwähnt zu werden. Die meisten der präparirten Platten färben sich, wie schon oben erwähnt wurde, nach längerer oder kürzerer Zeit im weissen Lichte violett; eine Platte aber, auf welcher die empfindliche Schicht eine dem Rosa der zweiten Ordnung der Tinten der dünnen Platten entsprechende Dicke hatte, zeigte das Eigenthümliche, dass unter dem Einflusse des weissen Lichtes ein hellerer Abdruck, aber von derselben Färbung wie der Grund der Platte, entstand.

Es giebt noch ein anderes Mittel, die Platten so zu präpariren, dass sie die Eigenthümlichkeit annehmen, im weissen Lichte positive Bilder zu erzeugen; diess Mittel besteht darin, die Platte in eine Auflösung von Kupferchlorid, anstatt in Chlorwasser zu tauchen. (Um diese Auflösung zu erhalten, löst man 100 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd und 300 Grm. Kochsalz in einem Litre Wasser.) Die silberne oder versilberte Platte nimmt sogleich eine weisslich-violette Färbung an; wenn sie einmal gewaschen und getrocknet worden ist, so nimmt sie leicht im weissen Lichte Eindrücke an und giebt ein gefärbtes photographisches Bild des Spectrums *).

*) Seit Veröffentlichung dieser Abhandlung habe ich meine Arbeiten fortgesetzt; es ist mir nun gelungen, fortwährend sehr schöne photographische Bilder des Spectrums zu erzeugen, indem ich mich der Platten bediente, die in eine verdünnte Lösung von Chlorwasserstoffsäure tauchten und mit dem positiven Pole einer Säule in Verbindung standen. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man die Platten einfach in das oben erwähnte Kupferchlorid, aber in gewissen Verhältnissen mit Wasser verdünnt, eintaucht. Ich will hier der Abhandlung nicht vorgreifen, die später veröffentlicht werden wird und in welcher alle bis jetzt über diesen Gegenstand beobachteten Thatsachen, so wie die Vergleichung der Färbungen der photographischen Bilder mit denen der entsprechenden Theile des Lichtspectrums niedergelegt sein werden. Ich muss aber hinzusetzen, dass, wenn man von den oben angegebenen Resultaten ausgehen will, um Bilder der *camera obscura* mit ihren Farben zu erzeugen, immer die Eindrücke berücksichtigt werden müssen; denn, je nach der Vorrichtung, bemerkt man über dem Violetten und Rothen, ausserhalb der Grenzen des Lichtspectrums, eigenthümliche Far-

Ich erwähne auch folgenden Versuch, der sehr leicht zu wiederholen ist und welcher zeigt, dass eine in chemischer Beziehung unveränderliche Substanz keine Farbe annehmen kann, die der Farbe des darauf gefallenen Lichtes ähnelt. Wenn man eine gut polirte Silberplatte in die oben erwähnte Kupferchloridlösung, die mit zwei Volumen Wasser und einem Volumen Salzwasser verdünnt worden ist, taucht, so nimmt die Platte bald eine dunkel violette Färbung an; bringt man sie nun nach dem Trocknen auf die Oberfläche eines colorirten Kupferstichs, so dass die Zeichnung in Berührung mit der präparirten Oberfläche ist, und setzt sie der Einwirkung des diffusen Lichtes ein und zwanzig Stunden lang aus, so wirkt das Licht durch das Papier auf die Platte und man findet auf derselben eine Darstellung des Kupferstichs, in welcher gewisse Farben durch analoge Färbung entstanden sind. Auf diese Weise erhält man aber nicht alle Farben, sie sind ferner nicht lebhaft und man muss die Platten unter einem gewissen Winkel betrachten, um den Effect bemerken zu können. Alle diese photographischen Bilder nehmen an Lebhaftigkeit zu, wenn man die Platten mit irgend einem Firniss überzieht.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass die auf Silberplatten erhaltene Einwirkung in ganz anderer Beziehung viel bemerkenswerther ist, als wenn man leicht gefärbtes, gefälltes weisses Chlorsilber anwendet, denn anstatt röthlicher oder blaulicher Tinten, die allein in letzterem Falle sichtbar sind, kann man auf den Metallplatten alle Farben des Spectrums haben, die den Färbungen der darauf fallenden Strahlen entsprechen.

Ich glaube, das die Verbindung, die sich auf der Oberfläche des metallischen Silbers in Folge der directen Einwirkung des Chlors bildet, ein eigenthümliches Chlorür, vielleicht ein violettes Subchlorür oder ein Gemenge von weissem Chlorür mit Subchlorür ist. Was mich in dieser Ansicht noch bestätigt, ist der Umstand, das eine so präparirte Platte, die man eine oder zwei Stunden dem Ammoniakgas aussetzt, eine weissliche Färbung annimmt und nunmehr in dem Spectrum nur über dem Violetten,

---

beneffecte, die die Darstellung der Bilder eigenthümlich verändern können. Mit Hülfe von Schirmen lassen sich die Strahlen, welche diese Reactionen erzeugen, absorbiren.

eben so wie das weisse Chlorür, verändert wird. Bei diesem Umstande würde also dieselbe Umwandlung stattfinden, als wenn man violettes Subchlorür mit Ammoniak behandelt; in diesem Falle verwandelt das Alkali die Verbindung in Chlorür, das sich auflöst, und in zurückbleibendes metallisches Silber.

Der gefärbte prismatische Abdruck auf den Silberplatten scheint sich im Dunkeln zu erhalten, am Licht aber verändert er sich und bis jetzt konnte ich kein Mittel finden, demselben Beständigkeit zu geben. Ammoniak, unterschwefligsaures Natron und alle Auflösungsmittel des Chlorürs zerstören dasselbe und hinterlassen auf der Oberfläche der Platte nur eine Spur von metallischem Silber und von gleichförmiger Farbe. Die geringe Beständigkeit der Farben und die schwache Empfindlichkeit der in Frage stehenden Substanz zeigen, dass man bis jetzt noch nicht daran denken darf, sich dieser Substanz zu bedienen, um Bilder der *camera obscura* mit ihren natürlichen Farben zu erzeugen; nach dieser Abhandlung aber scheint es, dass die Lösung dieser Frage möglich ist.

Ich muss noch hinzufügen, dass das Chlorsilber, das durch directes Angreifen des Silbers durch Chlor oder Chlorüre entsteht, die einzige Substanz ist, die bis jetzt die Eigenschaft zeigte, die Farben des Sonnenspectrums zu erzeugen. Das unter ähnlichen Umständen erhaltene Bromür gab mir kein genügendes Resultat, obgleich das Brom eben so wie das Chlor sich hinsichtlich des Silbers nicht auf gleiche Weise wie Jod zu verhalten scheint und wahrscheinlich nur ein dem Subchlorür analoges Subbromür bildet, von dem ich glaube, dass es sich unter der metallischen Platte absetzt. In einer nächsten Abhandlung übrigens werde ich auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Auf welche Weise soll man die wahrhaft erstaunliche Thatsache erklären, dass sich ein photographischer Abdruck des Sonnenbildes mit Farben, die den seinigen ähnlich sind, abbildet? Ich weiss es nicht, aber wenn es ein Zufall bewirkt, dass die oben beschriebene Verbindung unter dem Einflusse des Spectrums mehrere chemische Reactionen erleidet, so wäre doch eine Vereinigung von Zufälligkeiten höchst ausserordentlich, durch welche das prismatische Roth eine rothe Färbung, das Gelbe eine gelbe Färbung, das Blaue eine blaue Färbung, das Grüne eine grüne Färbung und zuweilen das Weisse eine weisse Färbung geben

sollte u. s. w. Könnte es nicht sein, dass das Licht, wenn es anfängt, chemisch auf gewisse Substanzen einzuwirken, seine eigene Farbe diesen Substanzen aufdrückt und dass in Folge der späteren chemischen Veränderungen dieser erstere Effect modificirt werde? Das Zusammentreffen, das man bei den vegetabilischen Farben beobachtet, unterstützt meine Ansicht, da bekanntlich die grüne Farbe der Pflanzen unter dem Einflusse der gelben und grünen Strahlen erzeugt worden ist; ferner geht aus Herschel's Versuchen hervor, dass die Pflanzenfarben hauptsächlich durch die Strahlen zerstört werden, deren Farben complementär der ihrigen sind; es wäre daher möglich, dass die Strahlen, durch welche die vegetabilischen Farben entstanden sind, ihnen ihre eigene Farbe mitgetheilt hätten. Ich stelle diese Conjectur nur mit grosser Vorsicht auf und erwarte, dass der Versuch diesen Gegenstand aufhelle.

LI.

Analysen einiger Steinzeugmassen.

Von

Salvétat,

Chemiker an der Nationalmanufactur zu Sèvres bei Paris.

(Annales de Chimie et de Phys. XXIII, p. 249.)

Die Fabrication der feinen und gröberen Steinzeugmasse ist bis jetzt, in Bezug auf die Zusammensetzung der Masse, noch nicht auf einfache und bestimmte Verhältnisse zurückgeführt worden. Da ich häufig über den Werth gewisser plastischer Thonarten zu diesem Gebrauch um Rath gefragt wurde, suchte ich durch die Analyse der Quantitäten Kieselerde und Thonerde, die in dem Steinzeug enthalten waren, zu erfahren, innerhalb welcher Grenzen diese Bestandtheile variiren können, und zog ferner die Natur der Glasur, womit diese Art von Geschirr bedeckt ist, in Betracht. Als Ausgangspunct wählte ich die bekanntesten Steinzeuge, deren gute Beschaffenheit sich bewährt hatte. Fünf derselben wa-

ren nach verschiedenen Methoden glasirt, während fünf andere sogenanntes mattes Zeug waren.

Alle diese Steinzeugsorten wurden gepulvert, mit Wasser behandelt und darauf getrocknet. Das Wasser hatte nichts daraus aufgenommen. Diese Operation war jedoch deshalb nothwendig, um nicht etwa Alkalien, die während des Salzens mechanisch in die Masse gekommen sein könnten, als Bestandtheile der Masse zu betrachten.

Das geschlämmte getrocknete Pulver wurde durch Flusssäure aufgeschlossen und die Bestandtheile durch die gewöhnlich angewendeten Mittel getrennt. Die Kieselerde wurde darauf direct durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron bestimmt.

Die folgenden Tabellen enthalten die so erhaltenen Resultate:

Glasirte und glänzende Steinzeuge.

Substanzen.	Vauxhall. 1)	Helsinborg. 2)	Frechen. 3)	Voisinlieu. 4)	St. Amand. 5)
Kieselerde	74,00	74,60	64,01	74,30	75,00
Thonerde	22,04	19,00	24,50	19,50	22,10
Eisenoxyd	2,00	4,25	8,50	3,90	1,00
Kalk	0,60	0,62	0,56	0,50	0,25
Talkerde	0,17	Spuren	0,92	0,80	Spuren
Alkalien	1,06	1,30	1,42	0,50	0,84
Verlust	0,13	0,23	0,09	0,50	0,81.

1) *Steinzeug von Vauxhall,* weissliche, feine Masse, gut gedreht, mit äusserer poröser Oberfläche, mit Kochsalz glasirt.

2) *Steinzeug von Helsinborg,* grobe grauliche Masse, schlecht gedreht, mit Kochsalz glasirt.

3) *Steinzeug von Frechen,* dunkelbraune Masse, gut gedreht, glasirt, mit erdigem Ueberzuge.

4) *Steinzeug von Voisinlieu,* Fabrik von Ziegler, feine, weissliche, sehr gut gearbeitete Masse, mit Kochsalz glasirt.

5) *Steinzeug von St. Amand,* gemeine Masse mit erdigem Ueberzuge. Diese Sorte war schon von Berthier analysirt worden; meine Analyse bestätigt die seinige.

Matte Steinzeuge.

ıstanzen.	Saveignies.	Wedgewood.	Chinesisches Steinzeug.	Japanisches Steinzeug.	Baltimore.
	6)	7)	8)	9)	10)
ıselerde	65,80	66,49	62,00	62,04	67,40
onerde	27,64	26,00	22,00	20,30	29,00
enoxyd	4,25	6,12	14,00	15,58	2,00
lk	1,12	1,04	0,50	1,08	0,60
lkerde	0,64	0,15	Spuren	Spuren	0,00
talien	0,24	0,20	1,00	Spuren	0,60
rlust	0,31	0,00	0,50	1,00	0,40.

6) *Steinzeug von Saveignies,* hellbraune, grobe, sehr klinende Masse.

7) *Wedgewood*, gelbe, sehr feine, klingende und gut gebrannte Masse.

8) *Chinesisches Steinzeug,* sehr feine, gut gearbeitete, stark thbraun gefärbte Masse.

9) *Japanisches Steinzeug*, Masse von demselben Aussehen ie das chinesische Steinzeug.

10) *Steinzeug von Baltimore*, sehr feine, weissliche Masse.

Die Analyse des Wedgewood hatte Buisson vor einigen hren folgende Resultate gegeben:

Kieselerde	62
Thonerde	24
Eisenoxyd	1
Kalk	2
Natron	8
Verlust	3
	100.

Die Gegenwart einer so bedeutenden Menge von Natron in m Steinzeug als normaler Bestandtheil schien mir nicht annehmr; eine solche Zusammensetzung, die der des Bouteillenglases alog ist, würde gewiss geschmolzen sein und es ist kaum mögh anzunehmen, dass das Alkali nur mechanisch beigemengt gesen sei, da das Korn sehr fein und die Masse dieses berühmı Steinzeuges völlig undurchdringlich war. Dieser Zweifel in zug auf die Genauigkeit der Analyse veranlasste mich, dieselbe wiederholen, und die erhaltenen Resultate heben jeden eifel.

Um den Werth der durch die Analyse erhaltenen Zahlen zu ntroliren und den Einfluss der Temperatur auf die Schmelzrkeit einer Verbindung dieser Art zu bestätigen, setzte ich icken der analysirten Steinzeugsorten der Temperatur eines

Porcellanofens zu Sèvres aus und die meisten derselben ertrugen diese Temperatur, ohne sich zu verändern.

Die Sorten No. 8 und 9 hatten sich beträchtlich erweicht und waren zusammengesintert. Das Steinzeug No. 3 von Frechen war ein wenig zusammengefallen. Die Intensität der Färbung dieser verschiedenen Steinzeugsorten war der Menge des bei der Analyse gefundenen Eisenoxyds proportional.

Vorstehende Resultate, mit Producten aus sehr weit entlegenen Orten erhalten, setzten es in Bezug auf ihren Kieselerdegehalt ausser allen Zweifel, wenn man die zum Brennen erforderliche Temperatur nicht berücksichtigt, dass die Steinzeuge in zwei Gruppen getheilt werden können, in solche nämlich, die 75 p. C. Kieselerde enthalten, und in solche, die nur 62 — 66 p. C. dieser Säure enthalten. Das Uebrige der Bestandtheile in beiden Gruppen besteht aus Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und etwas Alkali in veränderlichen Verhältnissen; nur die Thonerde ist stets vorherrschender Bestandtheil.

Die Schmelzbarkeit der Verbindung und in Folge deren die Temperatur, die sich am besten zum Brennen eignet, ohne dass die Geschirre ihre Form verlieren, hängt von den Verhältnissen dieses Gemenges ab.

Die chemische Zusammensetzung der Masse scheint übrigens innig mit der Natur der Glasur, womit sie überzogen ist, im Zusammenhange zu stehen. Betrachtet man die zweite Tabelle, welche die matten Steinzeuge enthält, so sieht man, dass diese Sorten alle in dieselbe Gruppe gehören, während diejenigen, die in der ersten Tabelle enthalten sind, mit Ausnahme des Steinzeuges von Frechen, das inwendig mit Glasur bedeckt ist, zur ersten Gruppe gehören. Die Steinzeuge 1, 2, 3 und 4, die nur durch Behandeln mit Kochsalz Glanz erhalten haben, enthalten ungefähr 75 p. C. Kieselerde.

Dieser Ueberschuss an Kieselerde, der sich durch die Praxis bewährt fand, hat sicherlich zum Zweck, unter dem vereinigten Einfluss von Wasserdampf und erhöhter Temperatur die Zersetzung des gegen das Ende in den Ofen geworfenen Kochsalzes zu erleichtern.

Diese Voraussetzungen fanden sich durch die Erfahrung vollkommen bestätigt. Ich stellte einige Versuche in der Absicht an, festzustellen, ob die Wirkung des Kochsalzes auf die Kieselerde,

je nach dem Zustande der Verbindung dieser Säure, verschieden sei.

Zwei Gemische von Steinzeug, in der Art zusammengesetzt, dass sie nach dem Brennen die Zusammensetzung des Steinzeuges von Voisinlieu hatten, wurden die eine mit einem natürlichen, plastischen Thon von gewünschter Zusammensetzung, der durch das Cement desselben Thons mager gemacht worden war, und die andere mit einem mehr thonerdehaltigen, aber mit einer entsprechenden Menge von reinem Sand mager gemachten Thon dargestellt.

Beide wurden geformt und darauf neben einander gebrannt und glasirt. Nach dem Brennen waren sie vollständig und gleichmässig glasirt. Ein steinerner Topf von Saveignies, neben die beiden vorstehenden gestellt, hatte kaum einen schwachen Glanz angenommen.

Obgleich es unmöglich ist, a priori zu entscheiden, ob die Gleichmässigkeit der Einwirkung des Kochsalzes auf die beiden vorstehenden Verbindungen dem Thon, welchen man nur als ein natürliches Gemenge von Sand und kieselsaurer Thonerde betrachten muss, oder vielleicht dem Umstand zugeschrieben werden muss, dass unter Mitwirkung einer hohen Temperatur der Sand sich direct mit der Thonerde oder dem Thonerdesilicat verbindet, wie aus Berthier's älteren Untersuchungen hervorzugehen scheint, so folgt daraus doch für die Praxis der wichtige Umstand, dass das Kochsalz unter geeigneten Umständen sich unabhängig von dem Zustande der Kieselerde in der Verbindung zersetzt, vorausgesetzt, dass eine hinlängliche Menge derselben vorhanden war. Die Bemerkung scheint mir hier am rechten Orte zu sein, dass Brogniart und Malaguti dem Biscuit von Sèvres nur eine kaum merkliche Glasur geben konnten, als sie diese Substanz mit Kochsalz behandelten *).

*) Alle Massen zu Geschirren der Manufactur von Sèvres sind folgendermaassen zusammengesetzt:

Kieselerde	58,0
Thonerde	34,5
Kalk	4,5
Kali	3,0
	100,0.

Aus vorstehenden Analysen und Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

I. Die Steinzeuge können im Allgemeinen, in Bezug auf ihren Gehalt an Kieselerde, in zwei Gruppen eingetheilt werden. Sie enthalten eine zwischen 0,75 und 0,62 variirende Quantität derselben.

II. Die matten Steinzeuge enthalten im Allgemeinen weniger Kieselerde als die glasirten.

III. Die Glasur mittelst Kochsalz scheint überschüssige Kieselsäure zu verlangen*); die anderen Glasuren können ohne Unterschied auf jede Masse gebracht werden, ohne Rücksicht auf ihren Kieselerdegehalt.

IV. Die Glasur der Steinzeuge vermehrt kaum das Verhältniss des in der Masse enthaltenen Alkali's; die Alkalien rühren in den matten Steinzeugen von den Thonarten her, die alle davon in veränderlicher Menge enthalten.

LII.

Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Pétersbourg.)

(Dritte Fortsetzung. Vergl. d. Journ. Bd. XLII, S. 275.)

II. Verwandlungen der Harmala-Alkaloïde.

*B. Nitroharmalidin***).

Wenn man auf Harmalin überschüssige Salpetersäure einwirken lässt, so findet nicht nur, wie bei der Verwandlung dieses

*) Diese Beobachtung ist bereits vor acht Jahren von Leykauf gemacht worden, siehe d. J. XX, 369. D. R.

**) Nitroharmalidin ist synonym mit Chrysoharmin (Berzelius's Jahresbericht, Jahrg. XXV, S. 531, und Lehrbuch, 5te Auflage, Bd. V, S. 192), wie ich dieses Alkaloïd früher in brieflichen Mittheilungen an Herrn von Berzelius genannt habe.

Alkaloïdes in Harmin durch eine geringe Menge Salpetersäure, eine einfache Entziehung von Wasserstoff statt, sondern es tritt auch zugleich Stickstoff und Sauerstoff aus der Salpetersäure mit den übrigbleibenden Bestandtheilen des Harmalins zu einem neuen Alkaloïde zusammen. Dieses Alkaloïd, welches ich *Nitroharmalidin* nennen will, entsteht auf die Weise, dass aus dem Harmalin, nicht wie bei seiner Verwandlung in Harmin zwei, sondern nur ein Aequivalent Wasserstoff austritt, dafür aber ein Aequivalent Stickstoff und vier Aequivalente Sauerstoff eintreten; das *Nitroharmalidin* steht also einerseits hinsichtlich seines Wasserstoffgehaltes zwischen Harmalin und Harmin in der Mitte, andererseits aber gehört es der Ansicht von Berzelius zufolge zu denjenigen Alkaloïden, welche ein salpetrigsaures organisches Oxyd als Paarling enthalten.

Am vollständigsten gelingt die Verwandlung des Harmalins in *Nitroharmalidin* durch ein Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkohol. Durch Salpetersäure allein erhält man zwar auch *Nitroharmalidin*, gewöhnlich ist es aber dann mit gleichzeitig gebildetem Harmin gemengt, und nicht selten auch mit Harmalin, welches sich als in Salpetersäure schwerlösliches salpetersaures Salz ausgeschieden und der Zersetzung entzogen hat. Ein sehr günstiges Resultat erhält man, wenn man einen Gewichtstheil Harmalin mit 6 bis 8 Theilen 80procentigen Alkohols übergiesst, dazu zuerst 2 Theile concentrirter Schwefelsäure, nach erfolgter Auflösung aber 2 Theile mässig concentrirter Salpetersäure zusetzt und hierauf das so erhaltene Gemisch in heisses Wasser stellt. Es tritt dann bald ein starkes, durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol bedingtes Kochen der Flüssigkeit ein, und schon wenn dieses nur ganz kurze Zeit gewährt hat, ist die Verwandlung des Harmalins in *Nitroharmalidin* vollendet; kühlt man nun die Flüssigkeit zur Vermeidung weitergehender Zersetzungen möglichst schnell ab, so scheidet sich dabei das *Nitroharmalidin* ziemlich vollständig als saures schwefelsaures Salz in Form eines hellgelben krystallinischen Pulvers aus, welches mit der dunkelbraunen Mutterlauge eine breiartige Masse bildet. Diese Masse bringt man auf ein Filter, wäscht das Salz nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit Alkohol aus, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, löst es dann in lauwarmem Wasser durch fortgesetztes Aufgiessen

desselben auf das Filter und fällt aus der so erhaltenen Auflösung das Alkaloïd durch Alkalien.

Gewöhnlich enthält aber diese Auflösung, selbst wenn der Verwandlungsprocess vollkommen vor sich gegangen ist und weder eine Bildung von Harmin stattgefunden, noch auch Harmalin der Zersetzung sich entzogen hat, noch kleine Mengen fremdartiger Beimengungen, welche beim Fällen durch Alkalien mit dem *Nitroharmalidin* niederfallen und dasselbe verunreinigen. Um diese abzuscheiden, kann man so verfahren, dass man der kalten Auflösung unter fortwährendem Umrühren so lange tropfenweise verdünnte Aetzkalilösung zusetzt, bis ein geringer bleibender Niederschlag in der Flüssigkeit entstanden, und die Farbe derselben rein goldgelb geworden ist; nun filtrirt man sie rasch in ein einige Tropfen Säure enthaltendes Gefäss, erhitzt sie hierauf mit diesem geringen Säureüberschusse bis auf 40—50° und setzt ihr dann unter Umrühren auf einmal einen Ueberschuss von Aetzkali oder Aetzammoniak zu, wodurch das Alkaloïd fast momentan als krystallinisches, schön orangegelbes Pulver gefällt wird. Der Zusatz von Säure zur filtrirten Flüssigkeit ist deshalb nöthig, weil schon neutrale, mehr aber noch basische Lösungen von *Nitroharmalidin*salzen beim Erhitzen und Kochen, letztere sogar beim blossen Stehen ohne alle Erwärmung, eine langsame Zersetzung erleiden, in deren Folge ein dunkelgefärbter Körper sich bildet, welcher gleich einem Alkaloïde durch Alkalien gefällt wird. Dieses Umstandes wegen darf man auch die theilweise Fällung der Lösungen nicht in der Wärme vornehmen, weil sonst, wie man an dem sichtlichen Uebergehen der goldgelben Farbe der Flüssigkeit in eine dunklere, grünlich-gelbe erkennt, jene Zersetzung schon während des Filtrirens beginnt. Die nöthige Menge des Fällungsmittels den zum Fällen vorbereiteten Lösungen auf einmal zuzusetzen ist deshalb gut, weil bei allmähligem Zusatze desselben das Alkaloïd sich gewöhnlich anfangs ölartig oder harzartig ausscheidet und erst nach einiger Zeit fest wird, dann aber nicht so schön krystallinisch ausfällt. Die Temperatur von 40 bis 50° endlich ist deshalb nicht viel zu überschreiten, weil die Ausscheidung des Alkaloïdes bei höheren Temperaturen, in Folge seiner nicht unbedeutenden Löslichkeit in heissem Wasser, nicht momentan, sondern nur allmählig erfolgt, dadurch aber die Bedingungen zur Bildung jenes dunkelfarbigen Zersetzungsproductes gegeben wer-

den; in der That erhält man auch aus kochend heissen Lösungen zwar bedeutend grössere Krystalle, allein sie besitzen stets eine schmuzig-rothgelbe Farbe und lassen beim Wiederauflösen in kalter verdünnter Essigsäure mehr oder weniger jenes Zersetzungsproductes ungelöst zurück, von welchem sie gleichsam innig durchdrungen sind.

Zur Reinigung des *Nitroharmalidins* von anhängendem Farbstoffe kann man ferner auch so verfahren, wie ich es für die Reinigung des Harmalins angegeben habe, durch Fällen seiner Lösungen mit Kochsalz oder salpetersaurem Natron nämlich und Wiederauflösen des salzsauren oder salpetersauren Salzes durch fortgesetztes Aufgiessen kalten Wassers auf das Filter.

Enthält das *Nitroharmalidin* in Folge eines unvollkommenen Verwandlungsprocesses Harmalin oder Harmin beigemengt, oder hat man es überhaupt mit einem Gemenge von *Nitroharmalidin* mit diesen Alkaloïden zu thun, so besitzt man ein vortreffliches Mittel zu ihrer Trennung von einander in der schwefligen Säure, welche mit dem *Nitroharmalidin* ein schwerlösliches, mit den anderen beiden Alkaloïden aber leichtlösliche Salze bildet. Man rührt behufs dieser Trennung die gemengten Alkaloïde mit etwas Wasser zu einem gleichförmigen Breie an und setzt diesem so lange von einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser zu, bis der Geruch darnach stark vorherrschend bleibt; dabei löst sich gewöhnlich anfangs Alles auf, nach einiger Zeit aber, deren Dauer von dem grösseren oder geringeren Gehalte der Flüssigkeit an *Nitroharmalidin* abhängt, trübt sich die Flüssigkeit durch die Bildung eines pulverförmigen, gelben Niederschlages, und als solcher scheidet sich nun allmählig das saure schwefligsaure *Nitroharmalidin* fast vollständig aus, während die andern beiden Alkaloïde aufgelöst bleiben. Nach vollendeter Ausscheidung trennt man das Salz durch Filtriren und Auswaschen mit verdünnter schwefliger Säure von der Mutterlauge, löst es dann in warmem Wasser, wobei gewöhnlich eine kleine Menge eines braunen, flockigen Körpers ungelöst bleibt, und fällt die filtrirte Lösung entweder unmittelbar durch einen Ueberschuss von Alkali, oder unterwirft sie, wenn diess nöthig ist, noch einem der obigen Reinigungsprocesse.

Das auf die obenangegebene Weise aus wässrigen Lösungen erhaltene *Nitroharmalidin* bildet sehr feine, oft nur durch das

zusammengesetzte Mikroskop als solche zu erkennende Krystalle, über deren Form sich nur ganz im Allgemeinen sagen lässt, dass sie einem der prismatischen Krystallisationssysteme angehört. In grösseren und wenigstens mit blossem Auge deutlich erkennbaren Krystallen scheidet es sich zwar beim Erkalten alkoholischer Lösungen aus, wenn man entweder das Alkaloïd direct in kochendem Alkohol gelöst, oder eine heisse alkoholische Lösung des essigsauren Salzes mit Aetzkali versetzt hat; allein in letzterem Falle erhielt ich oft statt eines gelben ein dunkelbraunes Präparat und in keinem von beiden zur genauen Bestimmung der Krystallform hinreichend grosse Krystalle.

Das *Nitroharmalidin* ist in kaltem Wasser, wenn es direct damit übergossen wird, nur unbedeutend löslich, färbt dasselbe jedoch sichtlich gelb; in kochendem Wasser dagegen löst es sich in viel bedeutenderer Menge auf, und da es aus dieser Lösung beim Erkalten in gut ausgebildeten, mit blossem Auge als solche erkennbaren Krystallen niederfällt, so kann man auf diese Eigenschaft in gewisssen Fällen eine Reinigungsmethode gründen. Beim Ausfällen aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien bleibt, so wie es beim Harmalin und Harmin der Fall ist, eine nicht unbedeutende Menge aufgelöst, welche man aber durch Abdampfen der mehr oder weniger gelbgefärbten Flüssigkeit nicht in unverändertem Zustande wiedererhalten kann.

In Alkohol löst sich das *Nitroharmalidin* schon viel leichter als Harmalin und Harmin und färbt den Alkohol intensiv gelb; in der Wärme ist es darin noch bedeutend leichter löslich und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in dunkelorangegelben Krystallen.

In Aether ist das *Nitroharmalidin* bei der gewöhnlichen Temperatur in geringer Menge löslich und schiesst beim Verdunsten der hellgelben Lösung in feinen Krystallen an; in der Siedehitze löst der Aether etwas mehr davon auf, ohne jedoch nachher beim Erkalten Krystalle abzusetzen. Eine kalt bereitete alkoholische Lösung des Alkaloïdes wird durch Aether nicht gefällt.

Aetherische Oele lösen in höherer Temperatur das *Nitroharmalidin* in beträchtlicher Menge auf und lassen es beim kalten sogleich wieder fallen; ähnlich verhält sich auch Pro-

Aus Ammoniaksalzen treibt das *Nitroharmalidin* beim Kochen Ammoniak aus und tritt an die Stelle desselben; da jedoch hierbei wiederum die Bedingungen zu der oben erwähnten Verwandlung gegeben sind, so findet diese auch gewöhnlich mehr oder weniger statt. In Salmiaklösung löst sich das Alkaloïd schon vor dem Kochen in beträchtlicher Menge auf und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch daraus nieder.

Mit den Säuren bildet das *Nitroharmalidin* gelbgefärbte Salze.

Die Analyse des *Nitroharmalidins* hat mir folgende Resultate gegeben:

A. *Verbrennungen im Hess'schen Apparate mit Kupferoxyd wie beim Harmin.*

I. 0,308 Grm. gaben 0,681 Kohlens. und 0,139 Wasser.
II. 0,268 „ „ 0,607 „ „ 0,126 „

B. *Verbrennungen durch Mengen mit chromsaurem Bleioxyd nach der gewöhnlichen Methode.*

III. 0,464 Grm. gaben 1,037 Kohlens. und 0,220 Wasser.
IV. 0,677 „ „ 1,526 „ „ 0,313 „

Bei der Stickstoffbestimmung gaben:

I. 0,404 Grm. Alkaloïd 0,944 Grm. Platinsalmiak.
II. 0,5045 „ „ 1,201 „ „
III. 0,484 Grm. Alkaloïd 62,0 Cb. C. Stickstoffgas, bei 0° und 0,76 M. Bar.-St. gemessen.

Diese Zahlen geben für 100 *Nitroharmalidin:*

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	60,37	61,84	61,02	61,54
Wasserstoff	5,01	5,22	5,19	5,14
Stickstoff	14,61	14,95	16,24.	

Vergleicht man die Mittelzahlen aus diesen Analysen mit den nach der Formel $C_{27}\ H_{26}\ N_6\ O_6$ berechneten, so ergiebt sich eine hinreichende Uebereinstimmung und es ist daher diese Zusammensetzung für die richtige zu halten.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefund.
C_{27}	2028,24	61,172	61,19
H_{26}	162,24	4,893	5,14
N_6	525,18	15,839	15,27
O_6	600,00	18,096	
	3315,66	100,000	

Der Ansicht von Berzelius zufolge muss das *Nitroharmalidin* als ein mit einem salpetrigsauren organischen Oxyde gepaartes Ammoniak betrachtet werden, wornach seine Zusammensetzung durch folgende rationelle Formel ausgedrückt wird: $(C_{27} H_{20} N_4 O_3 + \ddot{\dot{N}}) \ddot{N} H_3$. Den Paarling würde man durch „salpetrigsaures Harmalidénoxyd" bezeichnen können. Das Symbol für das Alkaloïd würde der neuen Bezeichnungsweise von Berzelius zufolge *nihld* Ak. sein.

Salze des Nitroharmalidins.

Chlorwasserstoffsaures Nitroharmalidin (Nitroharmalidinammoniumchlorid). Man erhält dieses Salz in feinen, gelben, prismatischen Krystallen, wenn man das Alkaloïd mit Alkohol übergiesst, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure zusetzt, bis zur vollständigen Auflösung erhitzt und nun erkalten lässt. Man kann es ferner ebenfalls aus der wässrigen Lösung des essigsauren Salzes durch Fällen mit überschüssiger Salzsäure erhalten, ganz so wie ich diess beim Harmalin und Harmin beschrieben habe, und endlich wird es auch gleich dem entsprechenden Harmalin- und Harmin-Salze aus den Auflösungen des Alkaloïdes in Säuren fast vollständig durch Kochsalz niedergeschlagen.

Bei der Bestimmung des Chlorwasserstoffsäuregehaltes dieses Salzes erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,447 Grm. bei + 110° getrockneten Salzes wurden in der Wärme mit salpetersaurem Silber gefällt und gaben 0,215 Grm. Chlorsilber.

II. 0,943 Grm. desselben Präparates gaben 0,446 Grm. Chlorsilber.

III. 0,752 Grm. wurden zuerst in einer möglichst kleinen Menge lauwarmen Wassers gelöst, aus dieser Lösung zuerst das Alkaloïd durch Ammoniak gefällt und erst aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Chlorwasserstoffsäure durch Silber niedergeschlagen. Es wurden dabei 0,357 Grm. Chlorsilber und 0,655 Grm. Alkaloïd erhalten.

Diese Zahlen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.
Nitroharmalidin	—	—	87,11
Chlorwasserstoffsäure	12,22	12,14	12,06.

Die Menge des Alkaloïdes musste auch hier nothwendig zu

lein ausfallen und ist daher auch bei den ersten beiden Ana-
ysen unberücksichtigt gelassen worden; die Mengen des Chlor-
asserstoffs aber stimmen mit den nach der von mir aufge-
tellten Formel geforderten hinreichend überein, wie es folgende
usammenstellung der Mittelzahl aus den Beobachtungen mit der
erechneten Zahl zeigt:

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
Nitroharmalidin	3315,66	87,915	87,11
Chlorwasserstoff	455,76	12,085	12,14
	3771,42	100,000.	

Mit Platinchlorid bildet das chlorwasserstoffsaure *Nitroharmalidin* ein Doppelsalz, welches man ohne Anwendung von Wärme in krystallinischem Zustande erhält. Vermischt man eine Auflösung des chlorwasserstoffsauren *Nitroharmalidins* mit einer Auflösung von Platinchlorid, so entsteht sogleich ein voluminöser Niederschlag, welcher im ersten Augenblicke eine hellgelbe Farbe besitzt und unter dem Mikroskope nur flockig, ohne alle krystallinische Structur erscheint; in wenigen Augenblicken aber beginnen an einzelnen Stellen Krystalle sich zu bilden und in kurzer Zeit hat sich der ganze Niederschlag, indem zugleich seine Farbe dunkler gelb wird, vollständig in mikroskopische, gewöhnlich sternförmig zusammengruppirte Krystalle umgewandelt. Zur Controle der Zusammensetzung des Alkaloïdes habe ich auch dieses Doppelsalz der Elementaranalyse unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten:

I. 0,926 Grm. gaben 1,166 Kohlens. und 0,254 Wasser.
II. 0,802 „ „ 1,000 „ „ 0,225 „
III. 0,550 Grm. gaben als Rückstand 0,116 Platin.

Diese Zahlen geben für 100 Doppelsalz:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	34,38	34,04	—
Wasserstoff	3,04	3,12	—
Platin	—	—	21,09.

Die Vergleichung der nach der Formel berechneten Zahlen mit den Mittelzahlen dieser Analysen ergiebt auch hier eine Bestätigung der Formel:

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
C_{27}	2028,24	34,435	34,21
H_{28}	174,72	2,966	3,08
N_6	525,18	8,916	—
O_6	600,00	10,187	—
Cl_6	1329,84	22,578	—
Pt	1232,08	20,918	21,09
	5890,06	100,000.	

Auch mit Quecksilberchlorid bildet das chlorwasserstoffsaure *Nitroharmalidin* ein Doppelsalz, welches sich beim Vermischen der Lösungen als hellgelber, anfangs flockiger, nach einiger Zeit aber krystallinische Form annehmender Niederschlag ausscheidet. Aus heiss vermischten Lösungen sondert sich die Doppelverbindung beim Abkühlen in grösseren, nadelförmigen Krystallen aus.

Bromwasserstoffsaures und *jodwasserstoffsaures Nitroharmalidin* erhält man durch Fällen einer Lösung von essigsaurem *Nitroharmalidin* mit der Lösung eines alkalischen Bromürs oder Jodürs, wobei sich diese Salze in Krystallen ausscheiden, welche denen des chlorwasserstoffsauren sehr gleichen.

Cyanwasserstoffsaures Nitroharmalidin scheint als solches für sich allein nicht existiren zu können, indem auch das *Nitroharmalidin*, gleich dem Harmalin, wenn es mit Cyanwasserstoffsäure zusammenkommt, damit eine Verbindung eigenthümlicher Art eingeht, welche ich unter den Verwandlungsproducten des hier abgehandelten Alkaloïdes etwas weitläufiger beschreiben werde. In Verbindung mit Eisencyanür und Eisencyanid aber kann es bestehen und bildet damit sehr schwer lösliche Doppelsalze. Das Cyanürdoppelsalz scheidet sich beim Vermischen einer Auflösung von Kaliumeisencyanür mit einer Lösung eines *Nitroharmalidin*salzes nach einiger Zeit in sehr feinen, hellbräunlichen, aus federartig zusammengruppirten Nadeln bestehenden Krystallen aus. Das Cyaniddoppelsalz erhält man auf gleiche Weise bei Anwendung von Kaliumeisencyanid als gelbes krystallinisches Pulver, es scheidet sich aber dieses Doppelsalz im ersten Augenblicke als ölartige, der Flüssigkeit ein milchiges Ansehen gebende Tröpfchen aus und nimmt erst nach einigen Augenblicken krystallinische Form an.

Rhodanwasserstoffsaures Nitroharmalidin ist ein hellgelbes, ziemlich schwerlösliches Salz, welches sich beim Vermischen der

Lösungen von *Nitroharmalidin*salzen und Rhodankalium in feinen, mikroskopischen Nadeln ausscheidet.

Schwefelsaures Nitroharmalidin (schwefelsaures Nitroharmalidinammoniumoxyd). 1. Neutrales Salz. Dieses Salz schlägt sich allmählig krystallinisch nieder aus einer Auflösung des neutralen essigsauren Alkaloïdes, in welcher man schwefelsaures Ammoniumoxyd bis zur Sättigung aufgelöst hat; da es aber ziemlich leicht in Wasser löslich ist, so kann es auf diese Weise schwer in reinem Zustande erhalten werden. Um es auf directem Wege zu erhalten, muss man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschusse des Alkaloïdes in der Kälte digeriren und die filtrirte Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur verdampfen lassen; Wärme darf man dabei deshalb nicht anwenden, weil sonst die Flüssigkeit bald die bereits angeführte Verwandlung zu erleiden beginnt, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass ihre Farbe zuerst dunkler wird und allmählig in Grün übergeht.

2. Saures Salz. Man erhält es, wenn man das Alkaloïd in kochendem, mit viel überschüssiger Schwefelsäure versetztem Alkohol auflöst, diese Auflösung nöthigenfalls filtrirt und dann erkalten lässt, wobei sich das Salz in hellgelben Krystallen ausscheidet. Man erhält es ferner, wenn man das Alkaloïd in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auflöst und die erhaltene dunkelbraunrothe Auflösung unter Umrühren tropfenweise in kaltes Wasser giesst, wobei sich bald das Salz als krystallinisches Pulver ausscheidet, welches man, da es in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, durch Auswaschen von der anhängenden überschüssigen Säure trennen kann. Ein auf obige Weise aus Alkohol erhaltenes Präparat gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,746 Grm. des bei + 100° getrockneten Salzes, in möglichst wenig warmen Wassers gelöst und dann mit Ammoniak gefällt, gaben 0,543 Grm. oder 72,77 p. C. Alkaloïd. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch Fällen mit Chlorbarium 0,476 G[illegible]wefelsauren Baryts erhalten, welche 0,[illegible] Schwefelsäure entsprechen. Diese Zahlen stimmen mit der Formel: [illegible]

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 At. *Nitroharmalidin*	3315,66	72,998	72,77
2 At. Schwefelsäure	1001,50	22,049	21,98
2 At. Wasser	224,96	4,953	—
	4542,12	100,000.	

Schwefligsaures Nitroharmalidin. Trägt man in wässrige schweflige Säure frisch gefälltes und noch feuchtes *Nitroharmalidin* ein, so löst sich dasselbe in nicht unbedeutender Menge auf, allein nach einiger Zeit schlägt sich aus dieser Lösung saures schwefligsaures Salz als feines Pulver nieder und es bleibt nur höchst wenig Alkaloïd in der Auflösung. Das so ausgeschiedene Salz ist nun in kaltem Wasser nur wenig löslich, noch weniger aber in wässriger schwefliger Säure, und setzt man zu einer kalt gesättigten Lösung desselben wässrige schweflige Säure hinzu, so sondert sich nach einiger Zeit der grösste Theil des aufgelösten Salzes wieder krystallinisch aus. Wie ich bereits angeführt habe, kann man auf dieses Verhalten der schwefligen Säure zum *Nitroharmalidin* eine Trennungsmethode dieses Alkaloïdes von Harmalin und Harmin gründen.

Salpetersaures Nitroharmalidin erhält man, wenn man in verdünnter erhitzter Salpetersäure frisch gefälltes Alkaloïd auflöst und diese Auflösung erkalten lässt, wobei sich das Salz in gelben nadelförmigen Krystallen ausscheidet; es ist ziemlich schwer löslich in reinem Wasser, noch weniger löslich aber in salpetersäurehaltigem, so dass seine Lösung durch überschüssige Salpetersäure gefällt wird. Man kann dieses Salz, gleich denen des Harmalins und Harmins, auch durch Fällen einer Lösung des essigsauren Salzes durch Salpetersäure oder salpetersaure Salze darstellen.

Kohlensaures Nitroharmalidin gelang mir nicht in fester Form darzustellen, in Auflösung aber erhält man es, wenn man mit Kohlensäure gesättigtes Wasser mit dem Alkaloïde digerirt. Doppelt-kohlensaures Kali schlägt aus den Lösungen der *Nitroharmalidin*salze in der Kälte ein so schön krystallinisches Präparat nieder, wie man es durch Aetzalkalien nur in höheren Temperaturen erhalten kann, allein ich habe die Zusammensetzung dieses Niederschlages nicht mit hinlänglicher Sicherheit ausmitteln können; der Hauptmasse nach scheint er zwar reines Alkaloïd zu sein, allein eine Beimengung eines, wahrscheinlich kohlensauren,

Salzes giebt sich dadurch zu erkennen, dass beim Auswaschen längere Zeit hindurch eine durch Alkalien einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Nitroharmalidin gebende Flüssigkeit erhalten wird.

Oxalsaures Nitroharmalidin. In Oxalsäure ist das *Nitroharmalidin* leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch überschüssig zugesetzte Oxalsäure nicht gefällt. Durch Verdampfen der Lösungen kann man es in krystallinischer Form erhalten.

Essigsaures Nitroharmalidin. In Essigsäure ist das *Nitroharmalidin* leicht löslich, und durch Abdampfen dieser Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur kann man das essigsaure Salz in krystallinischer Form erhalten.

Chromsaures Nitroharmalidin. Gleich dem Harmalin und Harmin bildet auch das *Nitroharmalidin* mit der Chromsäure ein saures Salz, welches sich beim Vermischen der Lösungen des Alkaloïdes mit einer Lösung von Chromsäure oder saurem chromsaurem Kali zuerst in ölartigen Tröpfchen ausscheidet, bald aber krystallinische Form annimmt. In kaltem Wasser ist dieses Salz nur schwer löslich, in kochendem Wasser aber, so wie auch, in kleinem Maassstabe wenigstens, in kochendem Alkohol, löst es sich ziemlich leicht und ohne Zersetzung auf und scheidet sich beim Erkalten wieder unverändert aus. Gleich den chromsauren Salzen des Harmalins und Harmins erleidet auch dieses Salz in der Hitze eine plötzliche Zersetzung, welche im Allgemeinen von den dort beschriebenen Erscheinungen begleitet ist, jedoch viel energischer vor sich geht, so dass, wenn man den Versuch in einer Probirröhre vornimmt, das Salz im Momente des Zersetzens herausgeschleudert wird. Es bildet sich auch hierbei ein basischer Körper, welchen ich jedoch nur in so geringer Menge erhielt, dass keine Untersuchung damit angestellt werden konnte.

(Fortsetzung folgt.)

LIII.

Ueber die Zerlegungsweise des Amygdalins durch Säuren.

Von

F. Wöhler.

(Nachrichten von der G. A. Universität und der K. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen.)

Die Zusammensetzung des Amygdalins wird bekanntlich durch $C_{40}\,H_{27}\,NO_{22}$ ausgedrückt. Dass es eine sogenannte gepaarte Verbindung sei, kann nicht bezweifelt werden. Aus dem Umstand, dass es durch den Einfluss von Emulsin getheilt wird in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl, könnte man vermuthen, dass es wirklich diese Körper als nähere Bestandtheile enthalte, denn

1 Aeq. Bittermandelöl	$C_{14}\,H_6$	O_2
1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure	$C_2\,H\,N$	
2 Aeq. Zucker	$C_{24}\,H_{20}$	O_{20}
geben 1 Aeq. Amygdalin	$C_{40}\,H_{27}\,N\,O_{22}$.	

Indessen könnte man es auch als eine Verbindung von Benzoyl-Cyanür, $C_{14}\,H_6 + C_2\,N$, mit 2 Atomen Gummi betrachten:

1 Aeq. Benzoyl	$C_{14}\,H_5$	
1 Aeq. Cyan	C_2	N
2 Aeq. Gummi	$C_{24}\,H_{22}$	O_{22}
	$C_{40}\,H_{27}\,N\,O_{22}$.	

Bei der Verwandlung würden sich dann die Elemente von 2 At. Wasser vom Gummi trennen und sich zu dem Benzoylcyanür hinüberbegeben, das Gummi könnte dadurch als Zucker und das Cyanbenzoyl als Blausäure und Bittermandelöl zum Vorschein kommen.

Mit beiden Ansichten steht auch die Wirkungsweise der Säuren auf das Amygdalin in vollkommenem Einklang. Es wird dadurch in Mandelsäure und einen Huminkörper verwandelt, während der ganze Stickstoffgehalt in Form eines Ammoniumsalzes ausgeschieden wird; es findet also dieselbe Zersetzung statt, welche Blausäure und Zucker oder Gummi für sich durch Säuren erleiden. Zucker oder Gummi bilden den Huminkörper und

die aus der Blausäure entstehende Ameisensäure tritt mit dem Bittermandelöl zu Mandelsäure zusammen. Ich habe dieses Verhalten zwar nur mit Salzsäure versucht, indessen ist nicht zu zweifeln, dass sich alle stärkeren Säuren auf ähnliche Weise verhalten werden.

Eine Auflösung von Amygdalin in rauchender Salzsäure färbt sich beim Erwärmen bald gelb und braun und scheidet beim stärkeren Erhitzen eine grosse Menge eines schwarzbraunen, pulverigen Huminkörpers ab.

Wird die vom Humin abfiltrirte braungefärbte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so bleibt eine schwarzbraune sirupförmige Masse, welche ein Gemenge von Humin, Salmiak und Mandelsäure ist. Durch Behandeln mit Aether kann letztere ausgezogen und in grossen, tafelförmigen Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden. Ihre Lösung, mit Mangansuperoxyd erwärmt, entwickelte sogleich Kohlensäure und Bittermandelöl. Auch zeigte die Analyse sowohl der Säure als die ihres krystallisirten Silbersalzes, dass sie nichts Anderes als Mandelsäure ist.

Nimmt beim Abdampfen die saure Flüssigkeit eine höhere Temperatur als 100° an, so erleidet ein Theil der Mandelsäure, wie auch mit solcher aus Bittermandelwasser dargestellten bestätigt wurde, eine Veränderung, die näher studirt zu werden verdient. Sie wird nämlich amorph und bildet dann zwar mit einer kleinen Menge Wassers eine Auflösung, wird aber daraus durch Zumischung von mehr Wasser in Gestalt eines schweren, gelblichen geruchlosen Oels gefällt.

Aus der mit Aether extrahirten Masse konnte eine Menge krystallisirter Salmiak erhalten werden.

In der Hoffnung, unmittelbar aus Amygdalin den bis jetzt noch nicht bekannten Aether der Mandelsäure hervorbringen zu können, wurde in ein breiförmiges Gemenge von Alkohol und Amygdalin Salzsäuregas geleitet. In dem Maasse, wie sich die Masse mit dem Gas sättigte und erhitzte, löste sich das Amygdalin allmählig klar auf, ohne sich beim Erkalten abzusetzen. Der Huminkörper bildet sich hierbei nicht und die Flüssigkeit färbte sich nur schwach bräunlich. Nach einigen Tagen schied sich daraus ein pulverförmiges Salz aus, welches Salmiak war. Nach Zumischung einer grossen Menge von Aether schied sich eine wässrige, saure Flüssigkeit ab, welche allen Salmiak, aber

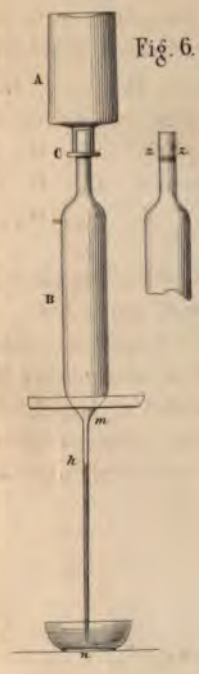
keinen Zucker enthielt. Nach wiederholter Behandlung mit Aether wurde die Aetherlösung abgenommen und ersterer abdestillirt. Sie hinterliess einen braunen Sirup, welcher bei Zumischung von Wasser als eine schwere Flüssigkeit zu Boden sank. Wiewohl ich diesen Körper nicht näher untersucht habe, so kann doch mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthet werden, dass es der Aether der Amygdalinsäure ist, dadurch entstanden, dass der Zucker oder das Gummi im Amygdalin nicht in Humin verwandelt wurde, sondern mit der entstehenden Mandelsäure in Verbindung trat. Denn die Amygdalinsäure, $\dot{H} + C_{40} H_{26} O_{24}$, ist so zusammengesetzt, dass sie als eine Verbindung von

1 Aeq. Bittermandelöl	C_{14}	H_6 O_2
1 Aeq. Ameisensäure	C_2	H O_3
2 Aeq. Zucker	C_{24}	H_{20} O_{20}

betrachtet werden kann.

Der Amygdalinsäureäther ist im unveränderten Zustand wahrscheinlich farblos. So wie man ihn auf die obige Weise erhält, ist er ein klares, hellbraunes Liquidum, schwerer als Wasser, damit nicht mischbar, jedoch in ansehnlicher Menge darin löslich, besonders in der Wärme, wobei er jedoch eine Zersetzung erleidet. Er hat einen bitteren, etwas zusammenziehenden Geschmack. Er ist nicht oder nur wenig ohne Zersetzung flüchtig.

Fig. 6.



LIV.

Vergleichende chemische Untersuchung der in den verschiedenen Theilen des Rosskastanienbaums (*Aesculus Hippocastanum*) enthaltenen mineralischen Stoffe.

Von

Dr. Emil Wolff,

Lehrer der Naturwissenschaften an der landwirthschaftlichen Lehranstalt zu Brösa in Sachsen.

Bei der chemischen Untersuchung, deren Resultate ich in dieser Abhandlung hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, war es meine Absicht, die Vertheilung der Mineralstoffe in den verschiedenen Organen der Pflanzen qualitativ und quantitativ zu erforschen, die Veränderungen zu verfolgen, welche die chemischen Verbindungen erleiden, wenn sie die Zellenmembrane durchdringen, um aus dem einen Organ in das andere zu gelangen, wo möglich die allgemeinen Gesetze zu ergründen, nach welchen diese Veränderungen vor sich gehen, und den Antheil zu bestimmen, welchen diese Körper auf die Entwickelung der organischen Substanz im Allgemeinen wie im Besonderen haben mögen. Uebersieht man die Resultate, welche sich aus der vorliegenden Untersuchung ergeben haben, wie sie am Schluss dieser Abhandlung zusammengestellt sind, so bemerkt man allerdings, wie sehr weit die Lösung der hier gestellten Fragen in ihrem ganzen Umfange von ihrem letzten Ziele entfernt ist, und dass dieselbe bei weitem zum grössten Theile künftigen Untersuchungen zu ergründen übrig bleibt, welche erst dann zu einem genügenden Resultate gelangen können, wenn sie von mehreren Seiten aufgenommen, wiederholt und weiter ausgeführt worden sind; dennoch zögere ich nicht, meine bisherigen Forschungen in der angedeuteten Richtung schon jetzt zu veröffentlichen, da dieselben

über einen wichtigen und interessanten Theil der Pflanzenphysiologie wenigstens einiges Licht zu verbreiten scheinen und namentlich ergeben haben, dass, wie überall in der Natur, so auch bei der Ernährung und Entwickelung der Pflanzen mathematisch-einfache Verhältnisse und Gesetze bestehen, deren weitere Feststellung durch fernere Untersuchungen uns immer mehr einer umfassenden und allgemein gültigen Theorie der Pflanzenernährung entgegenführen wird.

Bisher habe ich meine analytischen Untersuchungen auf eine einzige Pflanze beschränken müssen und ich habe gerade den Kastanienbaum zum Gegenstande derselben gewählt, weil die Anschaffung des erforderlichen Materials in diesem Falle überall leicht bewerkstelligt werden konnte, und namentlich weil bei diesem Baume die einzelnen zu untersuchenden Pflanzentheile ohne Schwierigkeit sich von einander trennen liessen und so in einer Reinheit zu erhalten waren, welche fast nichts zu wünschen übrig liess. Ferner habe ich, wie es nothwendig war, alle hier der Analyse unterworfenen Pflanzentheile von einem und demselben Standorte von wenigen nahe zusammenstehenden, fast gleich alten und gleich stark entwickelten, in jeder Hinsicht also unter gleichen Boden- und Witterungsverhältnissen befindlichen Bäumen gesammelt und der Vergleichung wegen ausserdem auch noch die reifen Früchte von einer ganz anderen Localität untersucht. Der Standort, welcher hauptsächlich das hier benutzte Material lieferte, war ein steinigtes, hügeliges, nicht tiefkrumiges Porphyrfelsen-Terrain, die sogenannte *Weintraube* in der Nähe von Halle, ein sehr besuchter Vergnügungsort und Caffeegarten, wo also nicht allein aus dem allmählig verwitternden Porphyr selbst, sondern auch aus anderen, in einer solchen Wirthschaft reichlich verschütteten Düngerstoffen den dort vegetirenden Pflanzen eine grosse Quantität von nährenden Mineralsubstanzen zugeführt werden musste. Der andere Standort, von wo die hier untersuchten Früchte genommen wurden, war in der Nähe von Magdeburg, die sogenannte *Kreuzhorst*, der Theil einer Waldung, der mit einem feuchten, im Frühjahr oftmals zum Theil von dem Wasser der Elbe überschwemmten und sehr humusreichen Boden versehen war. An der letzteren Stelle waren Kastanienbäume ungleich kräftiger und üppiger entwickelt auf dem ersteren Boden, und ebenfalls waren die Früchte

selbst auch weit grösser, voller und saftreicher als auf dem steinigten Terrain, wo die grünen Schalen der Früchte ausserdem noch mit sehr starken, stechenden und nicht leicht abfallenden Stacheln versehen waren, während die aus der Nähe von Magdeburg eine fast ganz glatte Oberfläche und nur wenig weiche, sehr zerbrechliche Dornen hatten.

In dem Folgenden sind sowohl die directen analytischen Resultate nebst den Methoden, durch welche sie gewonnen wurden, als auch die Folgerungen, welche sich aus der Zusammenstellung der ersteren unter verschiedene Gesichtspuncte unmittelbar zu ergeben scheinen, mit einer Ausführlichkeit mitgetheilt worden, die, wenn sie überhaupt einer Entschuldigung bedarf, dieselbe hier einmal in der Nothwendigkeit finden möchte, bei einer so umfassenden Erörterung eines wissenschaftlich nicht unwichtigen Gegenstandes dem Sachverständigen die nöthigen Grundlagen zu liefern für die Beurtheilung der Sorgfalt, mit welcher die unten mitgetheilten Analysen ausgeführt worden sind, und dann ferner auch aus dem Grunde hier gestattet zu sein scheint, weil diese Arbeit als die erste einer Reihe von ähnlichen chemischen Untersuchungen zu betrachten ist, welche ich, durch eigene Neigung und meine gegenwärtige Stellung als Docent an einer landwirthschaftlichen Lehranstalt veranlasst, auf dem Gebiete der Agricultur und Pflanzenphysiologie auszuführen und in nicht zu langen Zwischenräumen dem wissenschaftlichen Publicum zu übergeben gedenke, indem die Ausführlichkeit dieser ersten Abhandlung mich in den Stand setzen wird, bei der Mittheilung fernerer Forschungen in der angedeuteten Richtung mich in um so grösserer Kürze zu fassen.

1. Die junge Rinde.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Es wurde am 19. Mai d. J. 1847 die junge Rinde der den neuen grünen Schösslingen zunächst liegenden dünnen Zweige des Kastanienbaumes von dem angegebenen Standpuncte auf der Weintraube bei Halle von dem jungen vorjährigen Holze abgenommen und unmittelbar nach dem Einsammeln der im Folgenden beschriebenen Untersuchung unterworfen. Es hinterlies-

sen nach dem Trocknen im Luftbade bei 100° und zuletzt bei einer bis auf 108° steigenden Temperatur:

1,556 Grm. frischer Rinde 0,7005 = 45,02 p. C. trockner Substanz; also betrug die Menge des Vegetationswassers in der frischen Rinde 54,98 p. C.

Bei dem Verbrennen im Platintiegel über der Spirituslampe blieben von den 0,7005 Grm.:

0,055 Grm. = 7,85 p. C. reine Asche zurück.

Bei der Bestimmung der Aschenprocente in der vegetabilischen Substanz wird hier ein für allemal bemerkt, dass nach dem Wägen des bei dem Einäschern zurückgebliebenen Rückstandes dieser mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, die geringe flockige Masse der Kieselerde abgeschlämmt, die nun übrigbleibende sandige Substanz, wenn solche überhaupt vorhanden war, dem Gewichte nach bestimmt und von der ganzen zuerst gefundenen Quantität der Asche in Abzug gebracht wurde.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile der Rinde des Kastanienbaums.

Zur quantitativen Analyse der Asche der Rinde, wie der übrigen hier in Untersuchung genommenen vegetabilischen Substanzen, haben wir uns der folgenden Methode bedient, welche im Wesentlichen mit der von H. Rose (Poggend. Annalen, Bd. 70, S. 449) mitgetheilten übereinstimmt. Die Pflanzensubstanz wurde zunächst in einem Erdmann'schen kleinen Muffelofen (s. Liebig's Annalen, Bd. LIV, 353—356) bei möglichst niedriger Temperatur, die nicht bis zum Glühen der Muffel erhöht wurde, verkohlt, bis die Kohle, wenn man sie mit Wasser digerirte, dieses nicht mehr oder wenigstens nur sehr schwach gelblich färbte; auf diese Weise wurde jeder Verlust an Chloralkalien und kohlensauren Alkalien vermieden, von denen bei starker Rothglühhitze, wie man sie zur vollständigen Einäscherung der Pflanzensubstanzen anwenden muss, bekanntlich leicht eine grössere oder geringere Quantität sich verflüchtigt; und ausserdem wurden die phosphorsauren Salze, wie aus den Resultaten der hier mitgetheilten Analysen sich ergeben zu haben scheint, vollständig verhindert, andere Verbindungen einzugehen, als in den lebenden Pflanzen bereits zu existiren scheinen; dieses geschieht ebenfalls in der Glühhitze bei Gegenwart von kohlensauren

Erden und Alkalien und von Kieselerde. Die verkohlte Masse wurde nun zunächst mit kochendem Wasser ausgezogen und ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit, auf Platinblech eingedampft, einen kaum bemerkbaren Anflug fester Substanz zurückliess. Der *Wasserauszug* wurde nun auf ein geringeres Quantum eingedampft und in einer gut zugestöpselten Flasche ruhig hingestellt; es schied sich zuweilen bei dem Eindampfen eine kaum wägbare Menge einer flockigen Substanz aus, in der Regel aber blieb die Flüssigkeit völlig klar, ohne dass sich irgend etwas Ausgeschiedenes bemerkbar machte. Dieser Wasserauszug wurde immer erst in Untersuchung genommen, nachdem die Bestimmung der durch Chlorwasserstoffsäure aufgelösten mineralischen Bestandtheile ganz vollendet war, um hierdurch auch die Möglichkeit der Verunreinigung desselben durch im Laboratorium verbreitete chlorwasserstoffsaure oder schwefelsaure Dämpfe völlig auszuschliessen.

Die mit Wasser ausgezogene kohlige Masse wurde nun mit reiner verdünnter Chlorwasserstoffsäure kochend behandelt, sodann der Rückstand auf ein Filter gebracht und mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit keine feste Substanz hinterliess. Diese saure Flüssigkeit wurde ebenfalls eingeengt und noch heiss in eine luftdicht verschliessbare Flasche gebracht.

Die mit Wasser und mit Chlorwasserstoffsäure behandelte Kohle wurde nunmehr auf einer Porcellanschale zum Trocknen in den Muffelofen gestellt und darauf ohne Verlust vollständig verbrannt; dieses konnte bei den hier untersuchten Pflanzensubstanzen so leicht bewerkstelligt werden, dass die Muffel kaum bis zum dunklen Rothglühen erhitzt zu werden brauchte. Der so erhaltene Aschenrückstand war in der Regel höchst unbedeutend; er wurde wiederum mit Chlorwasserstoffsäure aufgekocht, filtrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, dieser zweite Säureauszug etwas eingeengt und noch heiss zu dem ersten hinzugesetzt. Der *ganze Säureauszug* (I) wurde nun zur Ausscheidung des phosphorsauren Kalks in der Flasche mit kohlensäurefreiem Ammoniak etwas übersättigt, die darauf luftdicht verschlossene Flasche eine Zeit lang, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hatte, hingestellt und sodann der Niederschlag, bei sorgfältigem und fast vollständig bewirktem Ausschlusse der

Luft, abfiltrirt, schnell mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Verbrennen des Filters auf die Wage gebracht. Die Menge des auf diese Weise aus dem Säureauszuge der Rindenasche erhaltenen phosphorsauren Kalkes betrug:

(a) $\ddot{\dot{P}}\ \dot{C}a_2 = 0{,}1870$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}1052$ und $\dot{C}a = 0{,}0818$ Grm.

Dieser phosphorsaure Kalk war in vielen Fällen völlig rein und farblos, zuweilen jedoch ein wenig gelblich oder bläulich durch Eisen- oder Manganoxyd gefärbt; die Menge dieser Metalloxyde war jedoch stets so gering, dass dieselbe auf die allgemeinen Resultate dieser Untersuchungen von gar keinem Einflusse sein und somit die nähere Bestimmung derselben gänzlich unterbleiben konnte. Die gleichzeitige Ausscheidung von kohlensaurem Kalke kann bei gehöriger Sorgfalt und Reinheit des Ammoniaks vollständig vermieden werden; die erhaltenen und geglühten Niederschläge zeigten bei Behandlung mit Schwefelsäure weder ein Brausen noch eine Gewichtsvermehrung. Auch war niemals die krystallinische Ausscheidung von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak bemerkbar, welche auch wohl nicht entstehen konnte, da die Flüssigkeit stets noch einen Ueberschuss von Kalk aufgelöst enthielt. Die ammoniakalische, von dem phosphorsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wurde jetzt mit kalifreiem oxalsaurem Ammoniak versetzt, der gebildete oxalsaure Kalk, nachdem er sich vollständig abgesetzt hatte, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, verbrannt und gewogen; der kohlensaure Kalk, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet, getrocknet, gelinde geglüht und abermals gewogen, hatte, wenn die Verbrennung, wie es gewöhnlich geschah, in einem Porcellantiegel vorgenommen worden war, an Gewicht niemals um die kleinste Menge zugenommen; die Quantität des in der Rindenasche gefundenen kohlensauren Kalkes betrug:

(b) $\ddot{C}\ \dot{C}a = 2{,}577$, worin $\dot{C}a = 1{,}4431$ und $\ddot{C} = 1{,}1339$ Grm.

Dieser kohlensaure Kalk wurde nun stets und in allen Fällen durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk verwandelt und abermals gewogen:

(c) $\ddot{\dot{S}}\ \dot{C}a = 3{,}495$, worin $\dot{C}a = 1{,}4392$ Grm.

Es hat sich hier in dem schwefelsauren Kalke eine etwas geringere Menge Kalkerde als in dem kohlensauren Kalke erge-

ben, welches sich wohl aus einem kleinen Verluste bei der Behandlung einer so bedeutenden Menge des letztern erklären mag. Wie sich aus allen in dem Folgenden mitgetheilten Analysen ergiebt, so entsprach die Menge des Kalkes in der schwefelsauren Verbindung stets ganz genau der in dem kohlensauren Salze gefundenen Quantität, zum sichern Beweise, dass der gefällte oxalsaure Kalk völlig frei war von allen Beimengungen und Verunreinigungen, dass namentlich keine Spur weder von einer phosphorsauren Verbindung, noch auch von Magnesia oder Manganoxydul in demselben sich vorfand.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf bis zur völligen Trockenheit eingedampft, die vorhandenen Ammoniaksalze vollständig ausgetrieben, der Rückstand in einer Platinschale gelinde ausgeglüht und dann gewogen:

(d) Rückstand = 0,0815 Grm.

Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser blieb stets Etwas ungelöst zurück, welches ebenfalls abfiltrirt, geglüht und gewogen wurde; bei der Rinde war diese Menge:

(e) in Wasser Unlösliches = 0,0380 Grm.

Dieser in heissem Wasser unlösliche Rückstand wurde nun zur näheren Untersuchung folgenden Operationen unterworfen; zunächst mit Schwefelsäure übergossen und abermals geglüht, wodurch das Gewicht desselben stets mehr oder weniger sich vergrösserte; in dem vorliegenden Falle betrug jetzt die Menge:

(f) nach der Behandlung mit $\ddot{S}$ = 0,0795 Grm.

Das Gewicht hatte also um 0,0415 Grm. zugenommen, welches auf die Gegenwart von 0,0208 freier Magnesia in dem Rückstande schliessen lässt; in der That liessen sich aus den 0,0795 Grm.

(g) durch kochendes Wasser 0,0615 Grm.

ausziehen, die also aus schwefelsaurer Magnesia bestehen mussten; der in Wasser unlösliche Rückstand von 0,0181 Grm. verlor nun durch Behandlung

(h) mit Chlorwasserstoffsäure 0,0120 an Gewicht;

es blieben nämlich:

(i) 0,0060 Grm. zurück,

welche aus einer leichten flockigen Substanz bestanden und als reine Kieselerde in Rechnung gebracht wurden.

Die Substanz, welche nach Behandlung des ursprünglichen Rückstandes mit Schwefelsäure und Wasser in Chlorwasserstoffsäure sich auflöste und die hier dem Gewichte nach 0,0120 Grm. betrug, fiel bei der Sättigung der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak zum Theil gleich als eine weisse flockige Masse nieder, zum Theil setzte sie sich erst nach einiger Zeit im krystallinischen Zustande an den Wänden des Gefässes ab; sie bestand offenbar einzig und allein aus phosphorsaurer Magnesia, die, je nachdem sie 2 oder 3 At. Basis enthält, bei der Fällung mit Ammoniak in dem flockigen oder in dem krystallinischen Zustande sich absetzt (Weber in d. Journ. f. pr. Ch., Bd. XLII, S. 206); da jedoch die Menge dieser Verbindungen hier, wie in allen Analysen, nur sehr gering war, so konnte die weitere Untersuchung dieser Masse unterlassen und dieselbe als gewöhnliche zweibasische phosphorsaure Magnesia in Rechnung gebracht werden. Die Gegenwart dieser geringen Quantität an phosphorsaurer Magnesia erklärt sich, wie es scheint, leicht daraus, dass der phosphorsaure Kalk in einer salmiakhaltigen Flüssigkeit ein wenig auflöslich ist, der aufgelöste Kalk aber durch das oxalsaure Ammoniak vollständig heraus gefällt wurde, dagegen die Phosphorsäure noch in Auflösung blieb und erst nach dem Abdampfen der Flüssigkeit und der Verjagung der ammoniakalischen Salze zuletzt an Magnesia gebunden bei dem hier eingeschlagenen Gange der Analyse sich zu erkennen geben musste. Die Phosphorsäure, welche in der hier gefundenen phosphorsauren Magnesia enthalten war, betrug also:

$\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_2 = 0{,}0120$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}0077$ und $\dot{M}g = 0{,}0043$

und musste zu der grösseren, vorher angegebenen Quantität hinzuaddirt, so wie auch die Magnesia auf die betreffende Art in Rechnung gebracht werden.

Die wässrige Lösung, von welcher der im Vorhergehenden beschriebene, in Wasser unlösliche Rückstand abfiltrirt worden war, wurde nun in einer passenden kleinen, luftdicht verschliessbaren Flasche bis zum Kochen erhitzt und sodann mit einer klaren Barythydratlösung versetzt und sodann hingestellt, bis der etwas flockige Niederschlag sich gut abgesetzt hatte; nach dem Filtriren bei Ausschluss der atmosphärischen Luft wurde sodann das Filter mit dem Niederschlage verbrannt und gewogen:

(k) Niederschlag = 0,0285 Grm.

Nach der Behandlung mit Schwefelsäure betrug das Gewicht des Niederschlages:

(l) 0,0365 Grm.

Diese mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, entwickelten keine Kohlensäure, und ausgekocht hinterliessen sie:

(m) 0,0235 Grm.,

welche aus schwefelsaurer Baryterde bestanden, in welcher die Schwefelsäure in diesem Falle aus den in dem Laboratorium früher verbreitet gewesenen schwefelsauren Dämpfen herrührte, bei einigen Analysen aber, wenigstens zum grossen Theile, mit zu der Zusammensetzung der Asche gehörte, indem stets ein Theil der in Wasser auflöslichen Bestandtheile der Asche noch bei dem Säureauszuge zurückblieb, welche Menge bei der Analyse des letztern gefunden und bestimmt wurde. Die durch Behandlung des Niederschlages mit Chlorwasserstoffsäure aufgelösten 0,0130 Grm. bestanden aus schwefelsaurer Magnesia und die letztere liess sich noch bestimmter durch Zusatz von Ammoniak und phosphorsaurem Natron nachweisen und wurde als solche der früher gefundenen Menge der Magnesia hinzugefügt. Die Menge der von dem Niederschlage durch Barythydrat absorbirten Schwefelsäure gab schon vorläufig die der in dem Niederschlage vorhandenen freien Magnesia an, welche Menge in der Regel genau mit der durch Chlorwasserstoffsäure aufgelösten Quantität in Uebereinstimmung gefunden wurde. Zuweilen wurde der angeführte Niederschlag nach der Behandlung mit Schwefelsäure zuerst mit reinem Wasser ausgekocht und nach dieser Operation noch mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, durch welche letztere gewöhnlich nichts mehr ausgezogen wurde, zum Beweise, dass jene auflösliche Substanz nur aus schwefelsaurer Magnesia bestand und keine phosphorsaure Magnesia mehr enthielt. Die angeführten 0,005 Grm. Magnesia, als Chlormagnesium = 0,009 Grm. berechnet, zu dem oben gefundenen Rückstande 0,0380 hinzuaddirt = 0,0470 und von dem ganzen geglühten Rückstande der abgedampften Flüssigkeit = 0,0815 Grm. abgezogen, giebt 0,0345 an Chloralkalien und schwefelsauren Alkalien. Aus der mit Barythydrat versetzten Flüssigkeit wurde nach dem Abfiltriren des Niederschlages die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure herausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Lö-

sung zur Trockniss eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen:

(n) Rückstand ($\ddot{\dot{S}}$ $\dot{K}a$) = 0,037, worin $\dot{K}a$ = 0,020.

Diese Masse abermals in Wasser aufgelöst, mit einer Auflösung von Platinchlorid versetzt, im Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft und mit Spiritus behandelt und ausgewaschen, hinterliess einen Rückstand von Chlorplatinkalium:

(o) $\dot{C}l$ Ka, $\dot{C}l_2$ Pt = 0,092 Grm., worin $\dot{K}a$ = 0,0185 Grm.

Der geringe Ueberschuss an Kali im schwefelsauren Kali gegen die hier gefundene Menge betrachtet, nämlich von 0,0015, erklärt sich leicht aus der Schwierigkeit, aus dem sauren schwefelsauren Kali durch Glühen die Schwefelsäure vollständig auszutreiben. In andern Fällen, wo die Quantität des schwefelsauren Kali's beträchtlicher war, wurde die trockne Masse mehrmals mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und dann abermals der Glühhitze ausgesetzt, wodurch die Neutralität des Salzes ziemlich erreicht wurde, aber stets schien, wie die Analyse ergab, noch eine kleine Quantität von freier Schwefelsäure in demselben zurückzubleiben. Den gefundenen 0,0185 Grm. Kali entsprechen an Chlorkalium:

$\dot{C}l$ Ka = 0,0293 Grm.

und diese müssen also zu der bei der Analyse des Wasserauszuges gefundenen Quantität hinzuaddirt und wie dort als kohlensaures Kali in Rechnung gebracht werden.

Der letzte Rückstand der ganzen Asche (II) der Rinde, nachdem dieselbe vollständig mit Wasser und mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht und ausgewaschen worden war, wog:

(a) Letzter Rückstand = 0,0685 Grm.

Diese mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, filtrirt und ausgewaschen, hinterliessen:

(b) nach Behandlung mit $\ddot{C}$ $\dot{N}a$ = 0,0650 Grm.

Der Unterschied betrug also 0,0035 Grm. und wurde als Kieselerde in Rechnung gebracht:

$\ddot{\dot{S}}i$ = 0,0035 Grm.

Die in der Auflösung des kohlensauren Natrons befindliche Kieselerde gab sich zu erkennen nach der Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen bis zur Trockenheit und Behandlung mit *Wasser*; sie wurde in diesem Falle nicht weiter beachtet;

wo aber die Menge derselben einigermaassen beträchtlich war, wie z. B. in den Blättern, wurde die auf die angegebene Art ausgeschiedene Kieselerde auf ein Filter gebracht und die Quantität derselben direct genau bestimmt. Der von der Auflösung des kohlensauren Natrons nicht angegriffene Theil des Aschenrückstandes bestand einzig und allein aus einem durch etwas Eisenoxyd braun gefärbten Sande und musste natürlich als eine Verunreinigung der vegetabilischen Substanz angesehen und somit, als nicht zur Constitution der Asche gehörig, bei der Zusammenstellung der Resultate der Analyse ausser Acht gelassen werden.

Die Analyse des *Wasserauszuges* (III) der Asche der Rinde, wie aller andern hier untersuchten Pflanzentheile, wurde auf die folgende Weise ausgeführt. Nach dem Einengen des Wasserauszuges der Rindenasche wog derselbe:

Ganzer Wasserauszug = 201,93 Grm.

Dieser wurde in zwei ungefähr gleiche Hälften getheilt und das Gewicht derselben bestimmt:

1. Hälfte = 94,71 Grm.
2. Hälfte = 107,22 „

und die eine zur Abscheidung der Säuren, die andere zur Bestimmung der Alkalien verwendet.

Die *erste Hälfte* (A) des Wasserauszuges wurde zunächst in einer passenden Flasche mit chemisch reiner Salpetersäure übersättigt, sodann in der Flasche, um die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit auszutreiben, bis zum lebhaften Kochen erhitzt, darauf mit einer Silberlösung versetzt, das ausgeschiedene Chlorsilber, nachdem es sich vollständig niedergeschlagen hatte, in diesem Falle auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und das Gewicht desselben bestimmt. In andern Fällen wurde das Chlorsilber auch auf einem nicht gewogenen Filter gesammelt, nach dem Trocknen sodann so sorgfältig und vollständig wie möglich von dem Filter abgenommen, geschmolzen und gewogen, darauf das Filter für sich verbrannt und die geringe Menge des durch die Kohle des Filters reducirten Silbers, wie sich gebührte, bei der Berechnung beachtet. Die Menge des hier gefundenen Chlorsilbers betrug:

(a) Cl Ag = 0,0975, worin Cl = 0,0240 Grm.

Die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Chlormenge beträgt also:

$$Cl = 0{,}0512 \text{ Grm.}$$

und wenn man die bei dem Säureauszug zurückgebliebene Alkalimenge berücksichtigt, so erhält man als Chlorgehalt der ganzen Asche der Kastanienrinde:

Chlorgehalt der ganzen Asche = 0,0552 Grm.

und diesen entsprechen an Kalium 0,0610 Grm., mithin ist an Chlorkalium:

$$Cl\ Ka = 0{,}1162 \text{ Grm.}$$

in der Asche vorhanden.

Die Flüssigkeit, welche von dem Chlorsilber abfiltrirt war, wurde nun einer weitern Behandlung unterworfen; nämlich zunächst das überschüssig zugesetzte Silber mittelst Chlorwasserstoffsäure herausgefällt und abfiltrirt, und sodann mit einer Chlorbaryumlösung auf die Gegenwart von Schwefelsäure geprüft. In dem Wasserauszuge der Rindenasche war keine Spur von Schwefelsäure vorhanden; bei der Analyse der Asche anderer vegetabilischer Theile wurde dagegen zuweilen eine mehr oder weniger bedeutende Menge dieser Säure gefunden, und in diesem Falle wurde der bei der Kochhitze der Flüssigkeit gefällte und sich leicht absetzende schwefelsaure Baryt (b) gesammelt und nach dem Glühen und Verbrennen des Filters dem Gewichte nach bestimmt, um daraus die Menge der Schwefelsäure zu berechnen. Die Flüssigkeit wurde nun wiederum von dem Ueberschuss der Baryterde durch Zusatz von Schwefelsäure befreit, darauf nach dem Filtriren eine hinreichende Quantität einer reinen, aus feinem Eisendraht bereiteten Eisenchloridauflösung und etwas Essigsäure hinzugesetzt, die Flüssigkeit mit Ammoniak nahezu gesättigt, so dass dieselbe nur noch schwach sauer reagirte, und dann das Ganze bis zum Kochen erhitzt, wodurch, wenn Phosphorsäure in der Auflösung zugegen war, dieselbe in Verbindung mit Eisenoxyd vollständig sich abscheiden musste. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und wiederum in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, Weinsäure in der erforderlichen Menge, endlich schwefelsaure Magnesia hinzugesetzt und das Ganze mit Ammoniak übersättigt. Hierdurch wurde die Phosphorsäure in Verbindung mit Magnesia und Ammoniak vollständig herausgefällt. Wenn aber die Menge derselben einigermaassen von Bedeutung war,

so war der Niederschlag durch Eisenoxyd etwas verunreinigt und gelblich gefärbt; derselbe wurde deshalb in der Regel durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak abermals gefällt. Aus der jetzt gewogenen Menge der phosphorsauren Magnesia (c) wurde nun die Quantität der Phosphorsäure berechnet. Bei der Analyse des Wasserauszuges von der Rindenasche zeigt sich bei der beschriebenen Behandlung keine Spur von Phosphorsäure. Die von dem phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun fortgegossen, da die Bestimmung der Alkalien in derselben wegen der Gegenwart der grossen Menge von schwefelsaurem, salpetersaurem und essigsaurem Ammoniak durchaus nicht mit Sicherheit bewerkstelligt werden konnte.

Die *zweite Hälfte* (B) des Wasserauszuges wurde nun ebenfalls einer weitern Untersuchung unterworfen und zuvörderst langsam und bei gelinder Temperatur zur Trockenheit eingedampft und schwach geglüht; der Rückstand, gewogen, betrug in der hier beschriebenen Untersuchung der Rindenasche:

(a) Fester Rückstand = 0,2000 Grm.

Hiervon blieben bei der Behandlung mit Wasser:

(b) in Wasser unlöslich = 0,0120 Grm.

zurück und von diesen wiederum nach der Digestion mit Chlorwasserstoffsäure:

(c) in Cl H unlöslich = 0,0065 Grm.

Dieser letzte Rückstand bestand aus einer leichten flockigen Masse und wurde als reine Kieselerde angesehen und in Rechnung gebracht, während die in Chlorwasserstoffsäure aufgelösten 0,0055 Grm. bei der Untersuchung als phosphorsaure Magnesia sich ergaben, welche durch das Wasser aus der verkohlten vegetabilischen Substanz ausgezogen worden war. Die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Quantität an festem Rückstande überhaupt beträgt:

Rückstand des ganzen Wasserauszuges = 0,376 Grm,

Hiervon sind jedoch die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an Kieselerde und phosphorsaurer Magnesia:

$\ddot{S}i$ = 0,012; $\ddot{P}\,Mg_2$ = 0,011; zusammen = 0,023 Grm,

in Abzug zu bringen und dagegen die oben bei dem Säureauszuge gefundenen 0,0293 Grm. Chlorkalium hinzuzufügen; man

erhält daher für die ganze Menge der an Chlor gebundenen Alkalien:

$$\dot{C}l\ Ka = 0{,}3823, \text{ worin } \dot{K}a = 0{,}2415 \text{ Grm.}$$

Die wässrige Lösung des Rückstandes von der zweiten Hälfte des Wasserauszuges (0,200 — 0,012 = 0,188 $\dot{C}l$ Ka, worin $\dot{K}a$ = 0,1188 Grm.) wurde nun mit Platinchloridlösung versetzt, im Wasserbade zur Trockniss eingedampft, mit Spiritus behandelt und das Chlorplatinkalium auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Die Menge desselben wurde hier gefunden:

(d) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 0,608, worin $\dot{K}a$ = 0,1173 Grm., also fast genau der eben vorher aus dem Chlorkalium berechneten Menge entsprechend; und zugleich ergiebt sich auch hieraus, dass in der Rindenasche des Kastanienbaumes keine Spur von Natron sich vorfindet.

Die ganze Quantität des Chlorkaliums in dem mit Chlorwasserstoffsäure gesättigten Wasserauszuge betrug nach der Analyse = 0,3823 Grm.; hiervon die dem oben gefundenen Chlor entsprechende Menge = 0,1162 abgezogen, bleibt

als Rest 0,2661, worin $\dot{K}a$ = 0,1682 Grm.

und also in dem ganzen Wasserauszuge der Rindenasche an kohlensaurem Kali:

$\ddot{C}\ \dot{K}a$ = 0,2466, worin $\ddot{C}$ = 0,0784 und $\dot{K}a$ = 0,1682 Grm.

Wenn wir alle Resultate, die durch die im Vorhergehenden beschriebene Analyse erhalten wurden, übersichtlich zusammenstellen, so erfahren wir, dass die von uns untersuchte Asche der Rinde des Kastanienbaumes die folgende procentische Zusammensetzung habe:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	1,5249	=	47,70
Magnesia	0,0338	=	1,06
Kali	0,1682	=	5,23
Chlorkalium	0,1162	=	3,64
Phosphorsäure	0,1200	=	3,75
Kohlensäure	1,2123	=	37,92
Kieselerde	0,0215	=	0,70
	3,1969		100,00.

Wenn man die in Wasser unlöslichen und die in Wasser auflöslichen Theile der Rindenasche für sich auf ihre procentische Zusammensetzung bringt, so erhält man die folgenden Zahlen:

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	1,5249	=	53,81
Magnesia	0,0338	=	1,19
Phosphorsäure	0,1200	=	4,23
Kohlensäure	1,1339	=	40,01
Kieselerde	0,0215	=	0,76
	2,8341		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,1162	=	32,03
Kali	0,1682	=	46,36
Kohlensäure	0,0784	=	21,61
	0,3628		100,00.

	Grm.			
In Wasser unlösliche Theile	= 2,8341	=	88,65	= 8
in Wasser auflösliche Theile	= 0,3628	=	11,35	= 1
	3,1969		100,00.	

2. Das junge Holz.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Das junge vorjährige Holz wurde zu derselben Zeit, von demselben Standorte und denselben dünnen, den grünen Schösslingen zunächst liegenden Zweigen wie die im Vorhergehenden beschriebene und untersuchte Rinde genommen. Das Holz wurde am Nachmittage bei trockner Witterung eingesammelt und unmittelbar nach dem Einsammeln auf seinen Gehalt an Vegetationswasser geprüft. Es hinterliessen nämlich nach dem Trocknen bei 100°:

1,385 Grm. frischer Substanz 0,7140 Grm. = 51,55 p. C. trocknen Holzes; es waren also:

48,45 p. C. Vegetationswasser

in dem frischen von dem Baume genommenen jungen Kastanienholze enthalten.

Die angegebenen 0,7140 Grm. ergaben nun beim Verbrennen:

0,0075 Grm. = 1,05 p. C.

als Aschengehalt in dem bei 100° getrockneten Holze.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile des Holzes des Kastanienbaumes.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{P}\,\dot{C}a_2$ = 0,1585, worin $\dddot{P}$ = 0,0892 und $\dot{C}a$ = 0,0693 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,289, worin $\ddot{C}$ = 0,1271 und $\dot{C}a$ = 0,1619 Grm.

(c) $\ddot{S}\,\dot{C}a$ = 0,393, worin $\ddot{S}$ = 0,2312 und $\dot{C}a$ = 0,1618 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,091 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0405 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0750 Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,0518, worin $\dot{M}g$ = 0,0173 Grm.

(g) Von Wasser aufgelöst = 0,0505 = $\ddot{S}\,\dot{M}g$.

(h) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,009 Grm.

Also 0,0173 + 0,0090 = 0,0263 — 0,0405 = 0,0142 Grm.

(i) $\dddot{P}\,\dot{M}g_2$, worin $\dddot{P}$ = 0,0093 und $\dot{M}g$ = 0,0049 Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H}$ = 0,0110 Grm.

(l) Nach Behandlung mit $\ddot{S}$ = 0,0130 Grm.

(m) Mit $\dot{C}l\,\dot{H}$ ausgekocht = 0,0110 Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,003, worin $\dot{M}g$ = 0,0010 Grm.

(n) Rückstand $\ddot{S}\,\dot{K}a$ = 0,055, worin $\dot{K}a$ = 0,0297 Grm.

(o) $\dot{C}l\,Ka$, $\dot{C}l_2\,Pt$ = 0,1225, worin $\dot{K}a$ = 0,0237 Grm., woraus sich also bei der Bestimmung mit Platinchlorid, verglichen mit der Berechnung aus dem schwefelsauren Kali, ein Verlust an Kali von 0,006 Grm. ergiebt, welcher sich wenigstens wohl zum grossen Theil aus einem Ueberschuss der dem schwefelsauren Kali noch anhaftenden Schwefelsäure erklärt. Die dem gefundenen Kali entsprechende Menge an Chlorkalium beträgt:

$\dot{C}l\,Ka$ = 0,0375 Grm.

und muss also zu der im Wasserauszuge gefundenen hinzugefügt werden.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,0180 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}\,\dot{N}a$ = 0,0170 Grm.

Also an $\ddot{S}i$ = 0,0010 Grm.

III. Wasserauszug = 245,57 Grm.

A. 1. Hälfte = 130,69 Grm.

(a) $\dot{C}l\ Ag = 0{,}0580$, worin $\dot{C}l = 0{,}0143$ Grm.,
oder die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an $\dot{C}l = 0{,}0324$ Grm., oder $\dot{C}l\ Ka = 0{,}0681$ Grm.

(b) $\ddot{\dot{S}}\ Ba$
(c) $\ddot{\dot{P}}\ \dot{M}g_2$ } keine Spur.

. *2. Hälfte* = 114,88 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,0905 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0060 Grm.

(c) In $\dot{C}l\ \dot{H}$ unlöslich, $\ddot{\dot{S}}i = 0{,}0020$ Grm.

Also $\ddot{\dot{P}}\ \dot{M}g_2 = 0{,}0040$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}0025$ und $\dot{M}g =$ 0,0015 und $\dot{C}l\ Ka = 0{,}0905 - 0{,}0060 = 0{,}0845$, worin $\dot{K}a = 0{,}0533$ Grm.

(d) $\dot{C}l\ Ka$, $\dot{C}l_2\ Pt = 0{,}282$, worin $\dot{K}a = 0{,}0544$ Grm.;
o fast ganz genau der aus dem Chlorkalium gefundenen Quanit entsprechend. Die hiernach in dem ganzen Wasserauszuge rhandene Chlorkaliummenge beträgt:

$\dot{C}l\ Ka = 0{,}1806 + 0{,}0375$ (I, o) $= 0{,}2181$ Grm.

Hiervon 0,0681 abgezogen, bleibt 0,1500, worin $\dot{K}a =$)948 oder $\ddot{\dot{C}}\ \dot{K}a = 0{,}1392$ Grm.

Die Zusammenstellung der angegebenen Resultate ergiebt die gende procentische Zusammensetzung der Asche des Kastaıholzes:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,2312	=	32,58
Magnesia	0,0263	=	3,70
Kali	0,0948	=	13,34
Chlorkalium	0,0681	=	9,67
Phosphorsäure	0,1035	=	14,58
Kohlensäure	0,1715	=	24,16
Kieselerde	0,0140	=	1,97
	0,7094		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,2312	=	46,05
Magnesia	0,0263	=	5,24
Phosphorsäure	0,1035	=	20,62
Kohlensäure	0,1271	=	25,30
Kieselerde	0,0140	=	2,79
	0,5021		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,0681	=	32,85
Kali	0,0948	=	45,73
Kohlensäure	0,0444	=	21,42
	0,2073		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,5021	=	70,79
in Wasser auflösliche Theile	0,2073	=	29,21
	0,7094		100,00.

3. Die Blattstengel.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Die Blattstengel wurden ebenfalls am 13. Mai gesammelt, indem sie genau an dem Knoten, von welchem aus sie an der Spitze des jungen Holzes sich entwickelt hatten und von wo aus überhaupt die neuen grünen Schösslinge entsprangen, von den dünnen Endzweigen des Kastanienbaumes getrennt und an dem Knoten, mit welchem sie sich endigen und von welchem die frischen grünen Blätter ausgehen, von den letztern abgelöst wurden; sie konnten also auf der einen Seite völlig frei von Blattsubstanz, wie auf der andern Seite genau an dem Puncte, wo sie an das junge Holz sich anschlossen, von dem letztern getrennt und völlig frei von demselben erhalten und der Untersuchung unterworfen werden. Sie wurden nun bei reichlich 100° vollständig getrocknet und der Verlust an Wasser genau bestimmt.

2,033 Grm. verloren 1,6085 Grm. = 84,04 p. C. Wasser und hinterliessen 0,3245 Grm. = 15,96 p. C. trockner Substanz. Diese 0,3245 Grm. wurden nun in einer Platinschale vollständig zu Asche verbrannt und gaben hierbei:

0,0450 Grm. = 13,87 p. C. Asche.

Von dem grünen Knoten, worin die Blattstiele sich endigen, breiten sich ansitzend die Kastanienblätter fächerförmig aus, und in der Mitte eines jeden Blattes verläuft, je nach der Grösse des letztern, eine mehr oder weniger dicke mittlere Blattrippe, welche jetzt ebenfalls von der grünen Substanz mehrerer Blätter möglichst schnell und sorgfältig abgelöst und auf gleiche Weise, wie oben, zuerst auf den Gehalt an Wasser in der frischen und dann an Asche in der bei 100° getrockneten Substanz geprüft wurde.

1,674 Grm. verloren bei 100° 1,390 Grm. = 83,41 p. C. Wasser oder hinterliessen 0,2840 Grm. = 16,59 p. C. trockner Substanz. Beim Verbrennen hinterliessen die

0,284 Grm. trockner Substanz 0,0380 Grm. = 13,38 p. C. Asche.

Die Menge des Vegetationswassers betrug also in diesem Falle ½ p. C. weniger als in dem obigen Falle, ohne Zweifel aus dem Grunde, weil während der Vorbereitung der mittleren Blattrippe diese so geringe Menge an Wasser von derselben verdunstet war; und an Asche wurde eben so ½ p. C. weniger gefunden, ohne Zweifel deshalb, weil die grüne Blattsubstanz nicht allenthalben, ohne einen zu grossen Zeitverlust zu erleiden, ganz und vollständig von der Blattrippe getrennt werden konnte und also vermöge ihres geringeren Aschengehaltes das angeführte Resultat bewirken musste. Es steht also fest, dass die Blattstengel denselben Gehalt an Wasser sowohl als an Asche, im vollkommen frischen Zustande, wie die mittlere Rippe der Blätter besitzen.

Für die Bereitung der im Folgenden analysirten Asche wurden sowohl die mittlere Hauptrippe der Blätter als der eigentliche Blattstiel in dem Muffelofen auf die angeführte Weise verbrannt.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile in den Blattstengeln des Kastanienbaumes.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{P}\,\dot{C}a_2 = 0{,}501$, worin $\dddot{P} = 0{,}2819$ und $\dot{C}a = 0{,}2191$ Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a = 0{,}368$, worin $\ddot{C} = 0{,}1619$ und $\dot{C}a = 0{,}2061$ Grm.

(c) $\ddot{S}\,\dot{C}a = 0{,}502$, worin $\ddot{S} = 0{,}2955$ und $\dot{C}a = 0{,}2065$ Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,1885 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0745 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,1755 Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g = 0{,}1515$, worin $\dot{M}g = 0{,}0505$ Grm.

(g) Von Wasser aufgelöst, $\ddot{S}\,\dot{M}g = 0{,}1580$, worin $\dot{M}g = 0{,}0527$ Grm.

(h) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i = 0{,}0115$ Grm.

(i) Also $0{,}0527 + 0{,}0115 = 0{,}0642 - 0{,}0745 = 0{,}0103$ Grm. $\dddot{P}\,\dot{M}g_2$, worin $\dddot{P} = 0{,}0068$ und $\dot{M}g = 0{,}0034$ Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H}$ = 0,0165 Grm.

(l) Nach Behandlung mit $\ddot{S}$ = 0,0210 Grm.

(m) Mit $\dot{C}l$ $\dot{H}$ ausgekocht = 0,0140 Grm.

Also $\ddot{S}$ $\dot{M}g$ = 0,007, worin $\dot{M}g$ = 0,0023 Grm.

(n) Rückstand, $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,129, worin $\dot{K}a$ = 0,0698 Grm.

Oben gefunden 0,1885 — 0,0805 = 0,1080, als $\dot{C}l$ $\dot{K}a$ berechnet, worin $\dot{K}a$ = 0,0683 Grm.

(o) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 0,3220, worin $\dot{K}a$ = 0,0622 Grm., welchen 0,0622 Grm. Kali, an Chlorkalium

$\dot{C}l$ Ka = 0,0984 Grm.

entsprechen, die bei dem Wasserauszuge in Rechnung gebracht werden müssen.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,0440 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}$ $\dot{N}a$ = 0,0425 Grm.

Also an $\ddot{S}i$ = 0,0015 Grm.

III. Wasserauszug = 195,71 Grm.

A. *1. Hälfte* = 98,63 Grm.

(a) $\dot{C}l$ Ag = 0,4555, worin $\dot{C}l$ = 0,1126 Grm.

Also die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an $\dot{C}l$ = 0,2401, oder $\dot{C}l$ Ka = 0,5044 Grm., oder dem $\dot{C}l$ entsprechen an $\dot{K}a$ = 0,3187 Grm.

(b) $\ddot{S}$ $\dot{B}a$ = 0,1005, worin $\ddot{S}$ = 0,0345 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S}$ = 0,0737 Grm. oder an $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,1602 Grm.

(c) $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{M}g_2$, keine Spur.

B. *2. Hälfte* = 97,08 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,6900 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0055 Grm.

(c) In $\dot{C}l$ $\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0040 Grm., im Ganzen = 0,0075 Grm.

Also $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{M}g_2$ = 0,0015, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0009 und $\dot{M}g$ = 0,0006, oder im ganzen Wasserauszuge $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0017 und $\dot{M}g$ = 0,0011, und ferner ist 0,6900 — 0,0055 = 0,6845, *worin* $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,0741 und $\dot{C}l$ $\dot{K}a$ = 0,6104; im Ganzen $\dot{K}a$ = 0,4256 Grm.

) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 2,1820, worin $\dot{K}a$ = 0,4212 Grm., uf einen kleinen Verlust also genau der vorher berechneten enge entsprechend.

Der ganze Wasserauszug der Blattstengel enthält also nach ättigung mit Chlorwasserstoffsäure $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,1602 und $\dot{C}l$ = 1,2974 Grm., und den letztern entsprechen nach der se:

$\dot{C}l$ Ka = 0,5044 und $\ddot{C}$ $\dot{K}a$ = 0,7349, worin $\ddot{C}$ = 0,2337 $\dot{K}a$ = 0,5012, zusammen also = 1,2393 Grm.

Die procentische Berechnung ergiebt nun die folgende Zuensetzung der Asche der Blattstengel des Kastanienbaumes:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,4252	=	18,04
Magnesia	0,0595	=	2,53
Kali	0,5877	=	24,93
Chlorkalium	0,5044	=	21,40
Schwefelsäure	0,0737	=	3,13
Phosphorsäure	0,2904	=	12,32
Kohlensäure	0,3956	=	16,78
Kieselerde	0,0205	=	0,87
	2,3570		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,4252	=	44,41
Magnesia	0,0595	=	6,21
Phosphorsäure	0,2904	=	30,33
Kohlensäure	0,1619	=	16,91
Kieselerde	0,0205	=	2,14
	0,9575		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,5044	=	36,04
Kali	0,5877	=	42,00
Schwefelsäure	0,0737	=	5,27
Kohlensäure	0,2337	=	16,69
	1,3995		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,9575	=	40,62
in Wasser auflösliche Theile	1,3995	=	59,38
	2,3570		100,00.

4. Die jungen Blätter.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Es wurden am 18. Mai bei heiterer, jedoch etwas mit Feuchtigkeit geschwängerter Luft, da es am Tage vorher geregnet hatte, junge grüne Blätter, die allerdings vollständig entfaltet waren, jedoch die frische hellgrüne Farbe, welche ihnen im Frühjahr eigenthümlich ist, besassen, eingesammelt und wenige Minuten darauf der Wassergehalt derselben untersucht. Die grüne Blattsubstanz wurde vorher von der grossen Mittelrippe abgelöst und dann bei 100° im Luftbade getrocknet und die Temperatur zuletzt bis auf 110° erhöht.

2,5980 Grm. verloren 1,9590 Grm. = 75,41 p. C. Wasser und hinterliessen also 0,639 Grm. = 24,59 p. C. trockner Substanz.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass stets, wo der Wassergehalt einer vegetabilischen Substanz geprüft werden sollte, hierzu die völlig frische, wenige Minuten vor der Untersuchung dem betreffenden Baume entnommene Substanz verwendet wurde, indem ein Theil des Wassers bei dem längern Liegen an der Luft natürlich sehr schnell verdampfen musste, wie dieses auch bei der Prüfung sich ergab, als einige Blätter, die am Abend gepflückt worden waren, erst am andern Vormittag auf ihren Wassergehalt untersucht wurden. Es hinterliessen nämlich in diesem Falle:

3,3435 Grm. der von der Mittelrippe getrennten Blätter
1,0110 Grm. = 30,24 p. C. trockner Substanz.

Sie hatten also während der Nacht c. 6 p. C. an Wasser verloren. Dieselbe Abnahme des Wassergehaltes in den Blättern, wie in allen neuen grünen Schösslingen der Pflanze, muss mit dem Vorrücken der Jahreszeit stattfinden, wie sich in der That aus dem dunkleren, festeren Aussehen der ältern Blätter, so wie aus der allmähligen Bildung von Holz und Rinden in den übrigen grünen Theilen schon von selbst ergiebt.

Die 0,639 Grm. der getrockneten Blattsubstanz hinterliessen beim Verbrennen an reiner Asche

0,0580 Grm. = 9,08 p. C.

und die 1,010 Grm. trockner Substanz 0,0815 Grm. = 8,06 p. C. Asche. Bei der ersteren Aschenbestimmung ist bereits der ge-

ringe sandige Rückstand, nämlich 0,001, der sich vorfand, in Abzug gebracht worden, bei der letztern dagegen nicht. Es ergab sich nämlich in der letzteren Asche ein dieselbe verunreinigender Sandgehalt = 0,0045 Grm., und diese in Abzug gebracht, würde der Aschengehalt in der vegetabilischen Substanz sich also noch geringer herausstellen, nämlich;

0,0770 Grm. = 7,62 p. C.

Der Unterschied in diesen beiden einfachen Aschenbestimmungen von beinahe 1½ p. C. würde nun allerdings auf die analytische Gewandtheit des Verfassers dieser Abhandlung und mithin auf die Zuverlässigkeit der hier mitgetheilten Resultate überhaupt ein schlechtes Licht werfen, wenn nicht aus der folgenden Prüfung der wahrscheinliche Grund dieser Abweichung sich ergäbe.

Die angeführten 0,0815 Grm. der Blätterasche wurden mit Wasser ausgekocht und mit kochendem Wasser ausgewaschen; sie hinterliessen 0,0655 Grm.; es waren also

in Wasser auflöslich = 0,0160 Grm.

Nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure blieb Rückstand 0,0075; es waren also

in Säure auflöslich = 0,0580 Grm.

Die 0,0075 Grm. wurden nun mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht und mit heissem Wasser ausgewaschen; sie hinterliessen 0,0045 Grm., welche aus Sand bestanden, der Asche mechanisch und zufällig beigemengt gewesen waren und also von derselben abgezogen werden mussten; die von dem kohlensauren Natron aufgelösten

0,0030 Grm.

dagegen liessen sich durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, Eindampfen und Behandlung mit Wasser wiederum abscheiden und mussten als Kieselerde zur Constitution der Asche gehörig in Anschlag gebracht werden. Es wäre also hiernach die Asche der Kastanienblätter als zusammengesetzt zu betrachten aus:

	Grm.	p. C.
in Wasser auflöslichen Theilen	= 0,0160	= 20,78
in Säure auflöslichen Theilen	= 0,0580	= 75,33
in beiden unlöslichen Theilen ($\ddot{S}i$)	= 0,0030	= 3,89
	0,0770	100,00.

Es hat sich aber aus der folgenden quantitativen Analyse

der Asche der Kastanienblätter mit Bestimmtheit ergeben, dass dieselbe die doppelte Menge an in Wasser auflöslichen Bestandtheilen enthält; es muss also hier bei der Einäscherung eine Umänderung stattgefunden haben und zwar in der Art, dass die vorhandene Kieselerde mit einem Theil des Kali's zu einem in Wasser unlöslichen Körper sich verbunden hatte, während die Kohlensäure, woran das Kali vorher gebunden war, zugleich vielleicht mit einem Theile des kohlensauren Kali's selbst, entwich, woher sich leicht der geringere Aschengehalt wie er in diesem Falle gefunden wurde, erklärt. Es wurde nämlich bei dieser Einäscherung absichtlich zur Prüfung dieses Verhaltens eine stärkere und anhaltendere Hitze angewendet als bei dem andern, vorher mitgetheilten Versuche. Es ergiebt sich daher, wie viele Sorgfalt man bei der Darstellung von Pflanzenaschen anzuwenden hat, namentlich wenn dieselbe eine nicht sehr unbedeutende Quantität von zu ihrer Constitution gehörender Kieselerde enthält. Wir glauben bei der von uns befolgten Methode der Einäscherung sowohl jede Umwandlung der vorhandenen chemischen Verbindungen, als auch jeglichen Verlust mit hinlänglicher Vollkommenheit vermieden zu haben.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile der Blätter des Kastanienbaumes.

I. Säureauszug.

(a) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{C}a_2 = 0{,}7940$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}4467$ und $\dot{C}a = 0{,}3473$ Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a = 0{,}4830$, worin $\ddot{C} = 0{,}2113$ und $\dot{C}a = 0{,}2717$ Grm.

(c) $\ddot{\dot{S}}\,\dot{C}a = 0{,}6550$, worin $\ddot{\dot{S}} = 0{,}3840$ und $\dot{C}a = 0{,}2710$ Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,3720 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0680 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{\dot{S}}$ behandelt = 0,1140 Grm.

Also $\ddot{\dot{S}}\,\dot{M}g = 0{,}0690$, worin $\dot{M}g = 0{,}0230$ Grm.

(g) Von Wasser aufgelöst = 0,0695 Grm.

(h) In Cl H unlösliche $\ddot{\dot{S}}i$ = 0,0205 Grm.

Also $0{,}0230 + 0{,}0205 = 0{,}0435 - 0{,}0680 = 0{,}0245$ Grm.

(i) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_2$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}0160$ und $\dot{M}g = 0{,}0085$ Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H}$ = 0,1240 Grm.

(l) Nach Behandlung mit $\ddot{S}$ = 0,1585 Grm.

(m) Mit $\dot{C}l$ H ausgekocht = 0,1050 Grm.

Also $\ddot{S}$ $\dot{M}g$ = 0,0535, worin $\dot{M}g$ = 0,0178 Grm.

(n) Rückstand, $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,2960 Grm., worin $\dot{K}a$ = 0,1601 Grm.

(o) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 0,7540, worin $\dot{K}a$ = 0,1456 Grm., welchen entsprechen an $\dot{C}l$ Ka = 0,2304 Grm., die dem Wasserauszuge hinzugefügt werden müssen.

Aus dem oben angeführten Rückstande des Säureauszuges = 0,3720, nach Abzug der in Wasser unlöslichen Substanz = 0,0680 und des noch aufgelöst gebliebenen Chlormagnesiums = 0,0485, bleiben an Rückstand also 0,2455 Grm., worin, wie sich aus der Untersuchung des Wasserauszuges ergeben hat, enthalten sind:

$\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,1018, worin $\dot{K}a$ = 0,0559 Grm.

$\dot{C}l$ Ka = 0,1437, worin $\dot{K}a$ = 0,0908 Grm.,

zusammen also 0,2455, worin $\dot{K}a$ = 0,1467 Grm.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,1670 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}$ $\dot{N}a$ = 0,107 Grm.

Also $\ddot{S}i$ = 0,060 Grm.

(c) Von dem $\ddot{C}$ $\dot{N}a$ wieder abgeschiedene $\ddot{S}i$ = 0,0590 Grm.

III. Wasserauszug = 265,91 Grm.

A. *1. Hälfte* = 123,33 Grm.

(a) $\dot{C}l$ Ag = 0,1545, worin $\dot{C}l$ = 0,0385 Grm.

Also die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an $\dot{C}l$ = 0,1068, oder $\dot{C}l$ Ka = 0,2244 Grm., oder dem $\dot{C}l$ entsprechen an $\dot{K}a$ = 0,1418 Grm.

(b) $\ddot{S}$ $\dot{B}a$ = 0,1970, worin $\ddot{S}$ = 0,0679 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S}$ = 0,1923 Grm. und $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,4183 Grm.

(c) $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{M}g_2$, keine Spur.

B. *2. Hälfte* = 142,58 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,4210 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0195 Grm.

(c) In $\dot{C}l$ $\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0105, im ganzen Wasseraus-

zuge = 0,0200 Grm. Ferner 0,0195 — 0,0105 = 0
= $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{M}g_2$, im Ganzen = 0,0165, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0
und $\dot{M}g$ = 0,0060 Grm.

0,4210 — 0,0195 = 0,4015, worin $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,1710
$\dot{C}l$ $\dot{K}a$ = 0,2305, worin im Ganzen $\dot{K}a$ = 0,2381

Der ganze Wasserauszug enthält $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,4183 + $\dot{K}a$ = 0,5760 = 0,9943 Grm.

(d) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ $\dot{K}a$ = 1,1945, worin $\dot{K}a$ = 0,2306 Ka

Aus diesen Resultaten ergiebt sich die folgende procentische Zusammensetzung für die Asche der Blätter des Kienbaumes:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,6190	=	25,48
Magnesia	0,0553	=	2,27
Kali	0,4481	=	18,45
Chlorkalium	0,2244	=	9,24
Schwefelsäure	0,1923	=	7,92
Phosphorsäure	0,4732	=	19,48
Kieselerde	0,1036	=	4,27
Kohlensäure	0,3118	=	12,89
	2,4277		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,6190	=	42,33
Magnesia	0,0553	=	3,78
Phosphorsäure	0,4732	=	32,36
Kohlensäure	0,2113	=	14,45
Kieselerde	0,1036	=	7,08
	1,4624		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,2244	=	23,25
Kali	0,4481	=	46,42
Schwefelsäure	0,1923	=	19,92
Kohlensäure	0,1005	=	10,41
	0,9653		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	1,4624	=	60,23
in Wasser auflösliche Theile	0,9653	=	39,77
	2,4277		100,00.

5. Die Blüthenstengel.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Der am 17. Mai dem Baume entnommene Blüthenstengel wurde auf die Art zerlegt, dass die kleineren Zweige des Stengels, an welchen die Blüthen selbst unmittelbar befestigt waren, von dem mittlern Stock, von welchem die kleinern Blüthenstiele ausgehen, getrennt und jeder Theil für sich untersucht wurde. Der mittlere oder Hauptblüthenstengel wurde gleich nach dem Einsammeln schnell in kleinere Stücke zerlegt, gewogen und bei reichlich 100° getrocknet.

3,894 Grm. der frischen Substanz verloren 3,3195 Grm. = 85,25 p. C. Wasser, oder hinterliessen 0,5745 Grm. = 14,75 p. C. trockner Substanz.

Die kleineren Blüthenstiele verloren von

2,994 Grm. 2,5535 Grm. = 85,21 p. C. Wasser, oder hinterliessen 0,4405 Grm. = 14,71 p. C.

Es wurde ferner ein anderer Blüthenstiel, an welchem die kleineren Zweige noch befestigt waren, ebenfalls auf den Wassergehalt geprüft; es hinterliessen bei 100°:

3,205 Grm. frischer Substanz 0,4685 Grm. = 14,62 p. C. trockner Substanz und enthielten also 2,7365 Grm. = 85,38 p. C. Vegetationswasser.

Es ergiebt sich also aus den angeführten Versuchen, dass die kleineren Blüthenstiele hinsichtlich ihres Wassergehaltes eben so wie der mittlere Hauptblüthenstengel zusammengesetzt sind.

Die bei dem ersten Versuche erhaltenen 0,5745 Grm. der trocknen Substanz hinterliessen 0,0605 Grm. = 10,53 p. C. an Asche.

Die in dem zweiten Versuche erhaltenen 0,4405 hinterliessen 0,0520 Grm. = 11,80 p. C., woraus sich also ergeben würde, dass die kleinen Blüthenstiele, welche den Blüthen zunächst liegen, den Procenten nach eine etwas grössere Quantität an mineralischen Bestandtheilen enthalten, als der mittlere oder Hauptblüthenstiel. Diess bestätigte sich bei der Untersuchung der bei dem dritten oben angeführten Versuche gefundenen Substanz, indem die 0,4685 Grm. trockner Substanz 0,0550 Grm. = 11,74 p. C. Asche hinterliessen. Das Mittel aus diesen drei Versuchen

ist also = 11,36 p. C. Zur Darstellung der im Folgenden analysirten Asche wurde der ganze Blüthenstiel, nachdem die Blüthen selbst waren von demselben getrennt worden, verkohlt und verbrannt.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile in den Stengeln der Kastanienblüthen.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{P}\,\dot{C}a_2$ = 0,2925, worin $\dddot{P}$ = 0,1645 und $\dot{C}a$ = 0,1280 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,0745, worin $\ddot{C}$ = 0,0325 und $\dot{C}a$ = 0,0420 Grm.

(c) $\ddot{\ddot{S}}\,\dot{C}a$ = 0,1020, worin $\ddot{\ddot{S}}$ = 0,0597 und $\dot{C}a$ = 0,0423 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,1820 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0240 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{\ddot{S}}$ behandelt = 0,0595 Grm.

Also $\ddot{\ddot{S}}\,\dot{M}g$ = 0,0257, worin $\dot{M}g$ = 0,0083 Grm.

(g) Von Wasser aufgelöst = 0,0165 Grm.

(h) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0020 Grm.

Also 0,0082 + 0,002 = 0,0102 — 0,0240 = 0,0138 Grm.

(i) $\dddot{P}\,\dot{M}g_2$, worin $\dddot{P}$ = 0,0088 und $\dot{M}g$ = 0,0050 Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H}$ = 0,0165 Grm.

(l) Nach Behandlung mit $\ddot{\ddot{S}}$ = 0,0325 Grm.

(m) Mit $\dot{C}l\,\dot{H}$ ausgekocht = 0,0085 Grm.

Also $\ddot{\ddot{S}}\,\dot{M}g$ = 0,0240, worin $\dot{M}g$ = 0,008 Grm.

(n) Rückstand, $\ddot{\ddot{S}}\,\dot{K}a$ = 0,1720, worin $\dot{K}a$ = 0,0931 Grm.

(o) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 0,4435, worin $\dot{K}a$ = 0,0856 Grm., welche nach der Analyse des Wasserauszuges folgendermaassen an Schwefelsäure und an Chlor gebunden zu betrachten sind:

$\ddot{\ddot{S}}\,\dot{K}a$ = 0,0102, worin $\dot{K}a$ = 0,0055 Grm.

$\dot{C}l$ Ka = 0,1267, worin $\dot{K}a$ = 0,0801 Grm.

Zusammen also = 0,1369 Grm., welche der im eigentlichen Wasserauszuge gefundenen Menge der alkalischen Salze hinzuzufügen sind.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,0590 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}$ $\dot{N}a$ = 0,0550 Grm.

Also $\ddot{S}i$ = 0,0040 Grm.

III. Wasserauszug = 205,65 Grm.

A. *1. Hälfte* = 92,17 Grm.

(a) $\dot{C}l$ Ag = 0,1585, worin $\dot{C}l$ = 0,0391 Grm.

Also die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an $\dot{C}l$ = 0,0942, oder $\dot{C}l$ Ka = 0,1980 Grm., oder dem $\dot{C}l$ entsprechen an $\dot{K}a$ = 0,1252 Grm.

(b) $\ddot{S}$ $\dot{B}a$ = 0,078, worin $\ddot{S}$ = 0,0268 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S}$ = 0,0645 oder an $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,1405 Grm.

(c) $\ddot{\ddot{P}}$ $\dot{M}g_2$ = 0,0865, worin $\ddot{\ddot{P}}$ = 0,0555 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge = 0,1338 Grm. oder $\ddot{\ddot{P}}$ $\dot{K}a_2$ = 0,3090 Grm.

B. *2. Hälfte* = 113,48 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,9625 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0080 Grm.

(c) In $\dot{C}l$ $\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0035 Grm.

Also $\ddot{\ddot{P}}$ $\dot{M}g_2$ = 0,0045, oder im ganzen Wasserauszuge = 0,008, worin $\ddot{\ddot{P}}$ = 0,0052 und $\dot{M}g$ = 0,0028 Grm.

Es wurde nun bei dieser Analyse die wässrige Lösung der Alkalien in einer kleinen Flasche unter sorgfältiger Abhaltung der Luft mit einer Lösung von Chlorcalcium und einigen wenigen Tropfen Ammoniak versetzt und die ausgeschiedene phosphorsaure Kalkerde bei Ausschluss der Luft schnell filtrirt, ausgewaschen und gewogen:

$\ddot{\ddot{P}}$ $\dot{C}a_2$ = 0,1060, worin $\ddot{\ddot{P}}$ = 0,0597 Grm.

Die abgelaufene Flüssigkeit wurde nun zur Abscheidung des überschüssig zugesetzten Kalkes mit reinem oxalsaurem Ammoniak gefällt, die oxalsaure Kalkerde abfiltrirt und ausgewaschen und die Flüssigkeit jetzt abermals zur Trockniss eingedampft, schwach geglüht und gewogen:

Rückstand = 0,9425, worin $\dot{K}a$ = 0,5892,

wenn die ganze Menge als aus Chlorkalium bestehend angenom-

men wird; die Quantität verringert sich nur wenig, wenn auf die Gegenwart des schwefelsauren Kali's Rücksicht genommen wird.

(d) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 3,0305, worin $\dot{K}a$ = 0,5850 Grm.

Der ganze Wasserauszug, nachdem er mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt worden ist, enthält also nach den hier mitgetheilten analytischen Resultaten:

$\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,1405, $\ddot{\ddot{P}}$ $\dot{K}a_2$ = 0,3090 und $\dot{C}l$ Ka = 1,4179 Grm.,
zusammen = 1,8674 Grm.

Da nun aus dem Obigen sich in der Asche 0,1980 = Chlorkalium ergaben, so muss die übrige Menge des Chlorkaliums = 1,2199 als kohlensaures Kali in der reinen Asche vorhanden gewesen sein; die Menge dieses kohlensauren Kali's findet man leicht durch eine einfache Rechnung:

$\ddot{C}$ $\dot{K}a$ = 1,1301, worin $\ddot{C}$ = 0,3594 und $\dot{K}a$ = 0,7707 Grm.

Die procentische Zusammensetzung der Asche der Blüthenstengel des Kastanienbaumes ist nun die folgende:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,1700	=	7,65
Magnesia	0,0241	=	1,08
Kali	1,0472	=	47,15
Chlorkalium	0,1980	=	8,91
Phosphorsäure	0,3125	=	14,07
Schwefelsäure	0,0645	=	2,90
Kohlensäure	0,3919	=	17,64
Kieselerde	0,0130	=	0,60
	2,2212		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,1700	=	40,64
Magnesia	0,0241	=	5,74
Phosphorsäure	0,1787	=	42,73
Kohlensäure	0,0325	=	7,77
Kieselerde	0,0130	=	3,12
	0,4183		100,00.

In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,1980	=	10,98
Kali	1,0472	=	58,08
Schwefelsäure	0,0645	=	3,39
Phosphorsäure	0,1338	=	7,44
Kohlensäure	0,3594	=	19,91
	1,8029		100,00.

	Grm.	p. C.
In Wasser unlösliche Theile	= 0,4183	= 18,84
in Wasser auflösliche Theile	= 1,8029	= 81,16
	2,2212	100,00.

6. Der Kelch und der Fruchtknoten der Blüthen.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Von dieser vegetabilischen Substanz wurden am 16. Mai eingesammelt und bei 100 — 110° getrocknet:

2,3780 Grm. hinterliessen 0,4005 = 16,84 p. C. trockner Substanz und enthielten also 1,9775 Grm. = 83,16 p. C. Vegetationswasser.

Die Blüthen waren von den auf dem angeführten Standorte befindlichen Bäumen; eine andere Probe wurde von einem Baume genommen, welcher einen andern, in geognostischer Hinsicht jedoch ganz ähnlichen Stand in der Nähe der vorigen hatte.

1,792 Grm. hinterliessen 0,3005 Grm. = 16,77 p. C. trockner Substanz, oder enthielten 1,4915 Grm. = 83,23 p. C. Vegetationswasser.

Die bei dem letzten Versuche erhaltene trockene Substanz lieferte beim Verbrennen:

0,0200 Grm. = 6,65 p. C. Asche.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile der Kelchtheile von den Kastanienblüthen.

I. Säureauszug.

(a) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{C}a_2$ = 0,0915, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0515 und $\dot{C}a$ = 0,0400 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,0465, worin $\ddot{C}$ = 0,0203 und $\dot{C}a$ = 0,0262 Grm.

(c) $\ddot{\dot{S}}\,\dot{C}a$ = 0,0630, worin $\ddot{\dot{S}}$ = 0,0369 und $\dot{C}a$ = 0,0261 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,0660 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0280 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{\dot{S}}$ behandelt = 0,0440 Grm.

Also $\ddot{\dot{S}}\,\dot{M}g$ = 0,024, worin $\dot{M}g$ = 0,008 Grm.

(g) Von Wasser aufgelöst = 0,0250 Grm.

(h) In Cl H unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0020 Grm.

Also 0,008 + 0,002 = 0,010 — 0,028 = 0,0180 Grm.

(i) $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{C}a_2$, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0115 und $\dot{M}g$ = 0,0065 Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H}$ = 0,0155 Grm.

(l) Nach Behandlung mit $\ddot{S}i$ = 0,0200 Grm.

(m) Mit $\dot{C}l$ H ausgekocht = 0,0135 Grm.

Also $\ddot{S}$ $\dot{M}g$ = 0,0065, worin $\dot{M}g$ = 0,0022 Grm.

(n) Rückstand, $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,0375, worin $\dot{K}a$ = 0,0203 Grm.

(o) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 0,0970, also $\dot{K}a$ = 0,0188 Grm., welchen entsprechen an $\dot{C}l$ Ka = 0,0298 Grm.,

die bei dem Wasserauszuge in Rechnung gebracht werden müssen.

II. Der letzte Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,0935 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}$ $\dot{N}a$ = 0,0905 Grm.

(c) Aus der Auflösung abgeschiedene $\ddot{S}i$ = 0,0030 Grm.

III. Wasserauszug = 198,18 Grm.

A. *1. Hälfte* = 89,14 Grm.

(a) $\dot{C}l$ Ag = 0,0240, worin $\dot{C}l$ = 0,0059 Grm.

Also die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an $\dot{C}l$ = 0,0128, oder $\dot{C}l$ Ka = 0,0269, oder dem $\dot{C}l$ entsprechen an $\dot{K}a$ = 0,0170 Grm.

(b) $\ddot{S}$ $\dot{B}a$, keine Spur.

(c) $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{M}g_2$ = 0,0185, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,012, also im ganzen Wasserauszuge = 0,0270 Grm. oder $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{K}a$ = 0,057 Grm.

B. *2. Hälfte* = 109,04 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,3040 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0250 Grm.

(c) In $\dot{C}l$ H unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0020 Grm., im ganzen Wasserauszuge = 0,004; und 0,025 — 0,002 = 0,023 $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{M}g_2$, im Ganzen = 0,0418, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0268 und $\dot{M}g$ = 0,0150 Grm.

0,3040 — 0,0250 = 0,2790, worin (aus $\dot{C}l$ Ka berechnet) $\dot{K}a$ = 0,1543 Grm., und der ganze Wasserauszug = 0,5071 + 0,0298 = 0,5369, worin $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{K}a_2$ = 0,0570 und $\dot{C}l$ Ka = 0,4799 Grm. Von den letztern die oben *gefundenen* $\dot{C}l$ Ka = 0,0269 abgezogen, giebt 0,4530, und

diese als $\ddot{C}$ $\dot{K}a$ berechnet = 0,4197, worin $\ddot{C}$ = 0,1335 und $\dot{K}a$ = 0,2862 Grm.

(d) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 0,6895, worin $\dot{K}a$ = 0,1320 Grm.

Die procentische Zusammensetzung der Asche der Kelchtheile der Kastanienblüthen ist hiernach:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0662	=	9,54
Magnesia	0,0317	=	4,57
Kali	0,3162	=	45,59
Chlorkalium	0,0269	=	3,88
Phosphorsäure	0,0898	=	12,94
Kohlensäure	0,1538	=	22,17
Kieselerde	0,0090	=	1,31
	0,6936		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0662	=	34,84
Magnesia	0,0317	=	16,68
Phosphorsäure	0,0628	=	33,05
Kohlensäure	0,0203	=	10,68
Kieselerde	0,0090	=	4,75
	0,1900		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,0269	=	5,34
Kali	0,3162	=	62,79
Phosphorsäure	0,0270	=	5,36
Kohlensäure	0,1335	=	26,51
	0,5036		100,00.

	Grm.		p. C.		
In Wasser unlösliche Theile	= 0,1900	=	27,30	=	3
in Wasser auflösliche Theile	= 0,5036	=	72,70	=	8
	0,6936		100,00.		

Es verdient bemerkt zu werden, dass den Kelchtheilen, welche zur Darstellung der hier untersuchten Asche angewendet wurden, einige schon etwas entwickelte Fruchtknoten, welche also in ihrer Asche eine den jungen Früchten ähnliche Zusammensetzung haben mussten, beigemengt waren.

7. Die Staubfäden der Kastanienblüthen.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Die ganz frischen Staubfäden wurden anhaltend im Luftbade bei einer Temperatur von 100—110° getrocknet und gaben das *folgende Resultat:*

3,3445 Grm. hinterliessen 0,5485 = 16,40 p. C. trockner Substanz, oder enthielten 2,7960 Grm. = 83,60 p. C. Vegetationswasser.

Bei einem andern Versuche hinterliessen
2,3355 Grm. frischer Substanz 0,3825 Grm. = 16,37 p. C. trockner Substanz, oder enthielten 1,9530 Grm. = 83,63 p. C. Vegetationswasser.

Die bei der ersten Wasserbestimmung erhaltenen
0,5485 Grm. trockner Substanz gaben beim Verbrennen 0,036 Grm. = 6,56 p. C. Asche.

Diese 0,036 Grm. Asche wurden bei der Behandlung mit kochendem Wasser zum grossen Theile, nämlich bis auf 0,010 Grm., aufgelöst, welcher Rückstand, bis auf einige unwägbare Flocken von Kieselerde, durch Chlorwasserstoffsäure vollständig in Auflösung gebracht wurde. Es besteht also hiernach die Asche der Staubfäden der Kastanienblüthen aus:

	Grm.	p. C.
in Wasser unlöslichen Theilen =	0,010	= 27,78
in Wasser auflöslichen Theilen =	0,026	= 72,22
	0,036	100,00,

eine Zusammensetzung, welche nicht sehr von der weiter unten angegebenen abweicht.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile in den Staubfäden der Kastanienblüthen.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{P}\,\dot{C}a_2$ = 0,1210, worin $\dddot{P}$ = 0,0682 und $\dot{C}a$ = 0,0528 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,0695, worin $\ddot{C}$ = 0,0305 und $\dot{C}a$ = 0,0390 Grm.

(c) $\ddot{S}\,\dot{C}a$ = 0,0940, worin $\ddot{S}$ = 0,0553 und $\dot{C}a$ = 0,0387 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,1025 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0320 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0480 Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,024, worin $\dot{M}g$ = 0,008 Grm.

(g) Von Wasser aufgelöst = 0,0250 Grm.

(h) In Cl H unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0015 Grm.

Also 0,008 + 0,0015 = 0,0095 — 0,0320 = 0,0225 Grm.

(i) $\dddot{P}\,\dot{M}g_2$, worin $\dddot{P}$ = 0,0144 und $\dot{M}g$ = 0,0081 Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H} = 0{,}0155$ Grm.

(l) Nach Behandlung mit $\ddot{S} = 0{,}0200$ Grm.

(m) Mit $\dot{C}l$ H ausgekocht $= 0{,}0130$ Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g = 0{,}007$, worin $\dot{M}g = 0{,}0023$ Grm.

(n) Rückstand, $\ddot{S}\,\dot{K}a = 0{,}080$, worin $\dot{K}a = 0{,}0433$; aus dem obigen Rückstand gefunden $\dot{C}l\,Ka = 0{,}0645$, worin $\dot{K}a = 0{,}0407$ Grm.

(o) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l\,Ka = 0{,}2155$, worin $\dot{K}a = 0{,}0404$, also $\dot{C}l\,Ka = 0{,}0659$ Grm., welche zu dem Wasserauszuge hinzugefügt werden müssen.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i = 0{,}0270$ Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}\,\dot{N}a = 0{,}0250$ Grm.

(c) Wiederum ausgeschiedene $\ddot{S}i = 0{,}0015$ Grm.

III. Wasserauszug $= 237{,}60$ Grm.

A. *1. Hälfte* $= 116{,}56$ Grm.

(a) $\dot{C}l\,Ag = 0{,}0335$, worin $\dot{C}l = 0{,}0082$ Grm.

Also die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an $\dot{C}l = 0{,}0185$, oder $\dot{C}l\,Ka = 0{,}0389$, oder die dem $\dot{C}l$ entsprechende Menge an $\dot{K}a = 0{,}0246$ Grm.

(b) $\ddot{S}\,\dot{B}a$, kaum eine Spur.

(c) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_2 = 0{,}0275$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}0176$ Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{\dot{P}} = 0{,}0418$, oder $\ddot{\dot{P}}\,\dot{K}a = 0{,}0965$ Grm.

B. *2. Hälfte* $= 121{,}04$ Grm.

(a) Fester Rückstand $= 0{,}3035$ Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich $= 0{,}0055$ Grm.

(c) In $\dot{C}l$ H unlösliche $\ddot{S}i = 0{,}0010$ Grm., im ganzen Wasserauszuge also $\ddot{S}i = 0{,}0020$ Grm.

$0{,}0055 - 0{,}0010 = 0{,}0045$ $\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_2$, im Ganzen $= 0{,}0090$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}0058$ und $\dot{M}g = 0{,}0032$ Grm.

$0{,}3035 - 0{,}0055 = 0{,}2980$, worin (aus $\dot{C}l\,Ka$ berechnet) $\dot{K}a = 0{,}1883$; der ganze Wasserauszug also $= 0{,}5849 + 0{,}0659 = 0{,}6508$, worin $\ddot{\dot{P}}\,\dot{K}a = 0{,}0965$ und $\dot{C}l\,Ka = 0{,}5543$ Grm. Von dem letztern das oben gefun-

dene $\dot{C}l\,Ka = 0{,}0389$ abgezogen, giebt 0,5154, und diese als $\ddot{C}\,\dot{K}a$ berechnet, $= 0{,}4774$, worin $\ddot{C} = 0{,}1518$ und $\dot{K}a = 0{,}3256$ Grm.

(d) $\dot{C}l_2\,Pt$, $\dot{C}l\,Ka = 0{,}9425$, worin $\dot{K}a = 0{,}1816$ Grm.

Mithin ergiebt sich die folgende procentische Zusammensetzung für die Asche der Staubfäden der Kastanienblüthen:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0918	=	10,81
Magnesia	0,0206	=	2,43
Kali	0,3803	=	44,80
Chlorkalium	0,0389	=	4,58
Phosphorsäure	0,1302	=	15,33
Kohlensäure	0,1823	=	21,47
Kieselerde	0,0050	=	0,58
	0,8491		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0918	=	38,85
Magnesia	0,0206	=	8,72
Phosphorsäure	0,0884	=	37,41
Kohlensäure	0,0305	=	12,91
Kieselerde	0,0050	=	2,11
	0,2363		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,0389	=	6,35
Kali	0,3803	=	62,06
Phosphorsäure	0,0418	=	6,82
Kohlensäure	0,1518	=	24,77
	0,6128		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,2363	=	27,83
in Wasser auflösliche Theile	0,6128	=	72,17
	0,8491		100,00.

8. Die Blätter der Kastanienblüthen.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Es wurden, um den Wassergehalt in den Blumenblättern zu bestimmen, zwei Versuche ausgeführt. Bei dem ersten lieferten 4,4785 Grm. frischer Substanz 0,5965 Grm. = 13,55 p. C. Rückstand, oder enthielten 3,8820 Grm. = 86,45 p. C. Wasser,

und bei dem zweiten Versuche gaben, bei 100—110° getrocknet, 2,529 Grm. frischer Substanz 0,3360 Grm. = 13,33 p. C. Rückstand, oder verloren 2,193 Grm. = 86,67 p. C. Wasser.

Die bei dem ersten Versuche erhaltenen 0,5965 Grm. der trocknen Substanz hinterliessen beim Verbrennen

0,0360 Grm. = 6,03 p. C. Asche

und die in dem zweiten Versuche erhaltenen 0,3360 Grm., eben so behandelt:

0,0205 Grm. = 6,10 p. C. Asche.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile der Blätter der Kastanienblüthen.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{P}\,\dot{C}a_2$ = 0,1295, worin $\dddot{P}$ = 0,0730 und $\dot{C}a$ = 0,0565 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,0660, worin $\ddot{C}$ = 0,0287 und $\dot{C}a$ = 0,0373 Grm.

(c) $\bar{\bar{S}}\,\dot{C}a$ = 0,0885, worin $\bar{\bar{S}}$ = 0,0517 und $\dot{C}a$ = 0,0368 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,2250 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,040 Grm.

(f) Diese mit $\bar{\bar{S}}$ behandelt = 0,0630 Grm.

Also $\bar{\bar{S}}\,\dot{M}g$ = 0,0345, worin $\dot{M}g$ = 0,0115 Grm.

(g) Von Wasser aufgelöst = 0,0360 Grm.

(h) In Cl H unlösliche $\bar{\bar{S}}i$ = 0,0005 Grm.

Also 0,0115 + 0,0005 = 0,0120 — 0,040 = 0,0280 Grm.

(i) $\dddot{P}\,\dot{M}g_2$, worin $\dddot{P}$ = 0,0180 und $\dot{M}g$ = 0,010 Grm.

Die wässerige Lösung der Chloralkalien wurde hier mit Salmiak und phosphorsaurem Natron versetzt und dadurch eine Fällung erhalten von

$\dddot{P}\,\dot{M}g_2$ = 0,0095, worin $\dot{M}g$ = 0,0035.

Von dem gefundenen Rückstande des Säureauszuges = 0,2250 sind also die in Wasser unlöslichen 0,040 + 0,0085 Chlormagnesium, zusammen = 0,0485 Grm., in Abzug zu bringen und es bleiben mithin als

Cl Ka = 0,1765 Grm.

übrig, die dem Wasserauszuge hinzuzufügen sind und deren Kaligehalt hier nicht besonders bestimmt werden konnte.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,1925 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\dot{C}\,\dot{N}a$ = 0,1855 Grm.

Also $\ddot{S}i$ = 0,0070 Grm.

(c) Von dem $\dot{C}\,\dot{N}a$ wieder abgeschiedene $\ddot{S}i$ = 0,0075 Grm.

III. Wasserauszug = 200,17 Grm.

A. *1. Hälfte* = 92,17 Grm.

(a) $\dot{C}l\,Ag$ = 0,037, worin $\dot{C}l$ = 0,0091 Grm.

Also die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an $\dot{C}l$ = 0,0259, oder $\dot{C}l\,Ka$ = 0,0544 Grm., oder dem $\dot{C}l$ entsprechen an $\dot{K}a$ = 0,0344 Grm.

(b) $\ddot{S}\,\dot{B}a$, kaum eine Spur.

(c) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_2$ = 0,0180, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0115 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0318 oder $\ddot{\dot{P}}\,\dot{K}a_2$ = 0,0740 Grm.

Die von dem Eisenniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde diess Mal eingedampft und zu Verjagung sämmtlicher Ammoniaksalze geglüht; hierbei ging natürlich Vieles verloren, es konnte daher dieser Versuch nur zur Controle der weiter unten mitgetheilten Kalibestimmung dienen. Der Rückstand, nachdem er mehrmals mit kohlensaurem Ammoniak behandelt und abermals geglüht worden war, wog nun

$\ddot{S}\,\dot{K}a$ = 0,2125, worin $\dot{K}a$ = 0,1150 Grm.

und es wurde aus der in Wasser wiederum aufgelösten Substanz bei gehöriger Behandlung mit Platinchlorid eine Fällung erhalten von

$\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l\,Ka$ = 0,5990, worin $\dot{K}a$ = 0,1156 Grm.

B. *2. Hälfte* = 107,90 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,2713 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0030 Grm.

(c) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,001, im ganzen Wasserauszuge also = 0,002 Grm.

0,003 — 0,001 = 0,002 $\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_2$, im Ganzen = 0,0038, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0024 und $\dot{M}g$ = 0,0014 Grm.

0,2715 — 0,003 = 0,2685, worin (als $\dot{C}l\,Ka$ berechnet) $\dot{K}a$ = 0,1697 Grm. Der ganze Wasserauszug also =

0,4978 + 0,1765 = 0,6743, worin $\ddot{P}\,\dot{K}a_2$ = 0,0740 und $\dot{C}l\,Ka$ = 0,6003 Grm. Von dem letztern das oben gefundene $\dot{C}l\,Ka$ = 0,0544 abgezogen, bleibt 0,5459, und diese als $\ddot{C}\,\dot{K}a$ berechnet:

$\ddot{C}\,\dot{K}a$ = 0,5058, worin $\ddot{C}$ = 0,1608 und $\dot{K}a$ = 1,3450 Grm.

(d) $\dot{C}l_2\,Pt$, $\dot{C}l\,Ka$ = 1,8105, worin $\dot{K}a$ = 0,1564 Grm.

Die procentische Zusammensetzung der Asche der Blüthenblätter des Kastanie ist nun die folgende:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0938	=	10,68
Magnesia	0,0264	=	3,01
Kali	0,3872	=	44,09
Chlorkalium	0,0544	=	6,20
Phosphorsäure	0,1169	=	13,31
Kohlensäure	0,1895	=	21,58
Kieselerde	0,0100	=	1,13
	0,8782		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0938	=	38,44
Magnesia	0,0264	=	10,82
Phosphorsäure	0,0851	=	34,88
Kohlensäure	0,0287	=	11,77
Kieselerde	0,0100	=	4,09
	0,2440		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,0544	=	8,58
Kali	0,3872	=	61,05
Phosphorsäure	0,0318	=	5,02
Kohlensäure	0,1608	=	25,35
	0,6342		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,2440	=	27,80
in Wasser auflösliche Theile	0,6342	=	72,20
	0,8782		100,00.

9. Die jungen grünen Früchte.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Am 20 Juni hatten die jungen Früchte der Kastanienbäume auf der Weintraube bei Halle die Grösse einer kleinen Flinten-

kugel erreicht. Es wurden jetzt einige derselben den im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen unterworfen:

4,5395 Grm. frischer Substanz hinterliessen nach dem Trocknen bei 100—110° 0,8390 = 18,70 p. C. trockner Masse und enthielten also 3,7005 Grm. = 81,30 p. C. Vegetationswasser.

Ferner

4,3875 Grm. der frischen Frucht hinterliessen 0,8460 Grm. = 19,28 p. C. trockner Substanz, oder enthielten 3,5415 Grm. = 80,72 p. C. Wasser.

Es bestand also die junge grüne Frucht von dem angegebenen Standorte im frischen Zustande im Mittel aus

18,91 p. C. trockener Substanz und 81,09 p. C. Wasser.

Bei weiterer Untersuchung ergab sich, dass die zuerst gefundenen

0,8390 Grm. trockner Substanz 0,037 = 4,41 p. C. Asche

und die bei dem zweiten Versuche gefundenen

0,8460 Grm. 0,0370 = 4,37 p. C. Asche

enthielten, dass also der mittlere Aschengehalt 4,39 p. C. betrug.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile in den jungen grünen Früchten des Kastanienbaumes.

I. Säureauszug.

(a) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{C}a_2$ = 0,1530, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0861 und $\dot{C}a$ = 0,0669 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,0500, worin $\ddot{C}$ = 0,0220 und $\dot{C}a$ = 0,0280 Grm.

(c) $\ddot{S}\,\dot{C}a$ = 0,0665, worin $\ddot{S}$ = 0,0390 und $\dot{C}a$ = 0,0275 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,1060 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0415 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0565 Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,0225, worin $\dot{M}g$ = 0,0075 Grm.

(g) —

(h) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{\dot{S}}i$ = 0,0020 Grm.

Also 0,0075 + 0,0020 = 0,0095 — 0,0415 = 0,0320 Grm.

(i) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_3$, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0205 und $\dot{M}g$ = 0,0115 Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{\overset{\cdot\cdot}{H}}$ = 0,0105 Grm.

(l) Mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0125 Grm.

(m) Mit $\dot{C}l$ $\overset{\cdot\cdot}{H}$ ausgekocht = 0,0095 Grm.

Also $\ddot{S}$ $\dot{M}g$ = 0,003, worin $\dot{M}g$ = 0,0010 Grm.

Mithin 0,0415 + ($\dot{C}l$ Mg) 0,0025 = 0,0440—0,106 = 0,0620, worin (als $\dot{C}l$ Ka berechnet) $\dot{K}a$ = 0,0390 Grm.

(n) Rückstand, $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,080, worin $\dot{K}a$ = 0,043 Grm.

(o) $\dot{C}l_2$ Pt, $\dot{C}l$ Ka = 0,1995, worin $\dot{K}a$ = 0,0385 Grm., also mit der oben berechneten Menge fast genau übereinstimmend.

Den 0,0385 entsprechen endlich an $\dot{C}l$ Ka = 0,0609 Grm., welche bei dem Wasserauszuge in Rechnung gebracht werden müssen.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,0300 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}$ $\dot{N}a$ = 0,0290 Grm.

Also $\ddot{S}i$ = 0,0010 Grm.

III. Wasserauszug = 200,65 Grm.

A. *1. Hälfte* = 104,30 Grm.

(a) $\dot{C}l$ Ag = 0,069, worin $\dot{C}l$ = 0,0170 Grm.

Also die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an $\dot{C}l$ = 0,0456, oder $\dot{C}l$ Ka = 0,0960, oder dem $\dot{C}l$ entsprechen an $\dot{K}a$ = 0,0607 Grm.

(b) $\ddot{S}$ $\dot{B}a$ = 0,0645, worin $\ddot{S}$ = 0,0221 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S}$ = 0,0350, oder an $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,0762 Grm.

(c) $\ddot{\ddot{P}}$ $\dot{M}g_2$ = 0,0710, worin $\ddot{\ddot{P}}$ = 0,0456 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{\ddot{P}}$ = 0,0939 Grm., oder $\ddot{\ddot{P}}$ $\dot{K}a$ = 0,2170 Grm.

B. *2. Hälfte* = 96,35 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,4140 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0055 Grm.

(c) In $\dot{C}l$ $\overset{\cdot\cdot}{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0020 Grm., im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S}i$ = 0,0042.

0,0055 — 0,002 = 0,0035 $\ddot{\ddot{P}}$ $\dot{M}g_2$, oder im ganzen Was-

serauszuge $\dddot{P}\,\dot{M}g_2 = 0{,}0074$, worin $\dddot{P} = 0{,}0048$ und $\dot{M}g = 0{,}0026$ Grm.

$0{,}4140 - 0{,}0055 = 0{,}4085$, worin (als $\dot{C}l\,Ka$ berechnet) $\dot{K}a = 0{,}2581$ Grm.

Der ganze Wasserauszug also $0{,}8611 + 0{,}0609 = 0{,}9220$, worin $\ddot{S}\,\dot{K}a = 0{,}0762$, $\dddot{P}\,\dot{K}a_2 = 0{,}2170$ und $\dot{C}l\,Ka = 0{,}6288$ Grm. Von den letztern das oben gefundene $\dot{C}l\,Ka = 0{,}0960$ abgezogen, bleibt 0,5328, und diese als $\ddot{C}\,\dot{K}a$ berechnet, erhält man:

$\ddot{C}\,\dot{K}a = 0{,}4934$, worin $\ddot{C} = 0{,}1567$ und $\dot{K}a = 0{,}3367$ Grm.

(d) $\dot{C}l_2\,Pt$, $\dot{C}l\,Ka = 1{,}355$, worin $\dot{K}a = 0{,}2516$ Grm., mit der oben berechneten Menge also genau übereinstimmend.

Die procentische Zusammensetzung der Asche der jungen grünen Kastanienfrüchte ergiebt sich nun aus den angeführten Resultaten der Analyse als die folgende:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0949	=	8,37
Magnesia	0,0226	=	1,99
Kali	0,5010	=	44,16
Chlorkalium	0,0960	=	8,46
Schwefelsäure	0,0350	=	3,08
Phosphorsäure	0,1992	=	17,55
Kohlensäure	0,1787	=	15,75
Kieselerde	0,0075	=	0,64
	1,1349		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0949	=	37,62
Magnesia	0,0226	=	8,96
Phosphorsäure	0,1053	=	41,73
Kohlensäure	0,0220	=	8,72
Kieselerde	0,0075	=	2,97
	0,2523		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,0960	=	10,88
Kali	0,5010	=	56,76
Schwefelsäure	0,0350	=	3,96
Phosphorsäure	0,0939	=	10,64
Kohlensäure	0,1567	=	17,76
	0,8826		100,00.

	Grm.	p. C.
In Wasser unlösliche Theile =	0,2523	= 22,23
in Wasser auflösliche Theile =	0,8826	= 77,77
	1,1349	100,00.

Die reifen Früchte der Kastanie.

Von dem Standort auf der Weintraube bei Halle.

10. Die von der grünen und der braunen Schale befreiten Kastanien.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Die reifen Früchte wurden gegen Ende September denselben ıumen entnommen, welche sämmtliche im Vorhergehenden unsuchte vegetabilische Substanzen lieferten. Zunächst wurden e frischen grünen Früchte zerlegt, indem die grüne sowohl ı die braune Schale mit Leichtigkeit vollkommen von der eintlichen innern Fleischsubstanz der Kastanien getrennt wurde, ıd die letztere wurde dann zuerst im noch vollkommen frischen ıstande auf ihren Gehalt an Wasser und an mineralischen Stoffen prüft. Bei 100—110° getrocknet, hinterliessen nämlich ,751 Grm. frischer Substanz 5,5370 Grm. = 47,12 p. C. Rückstand, oder enthielten 6,2140 Grm. = 52,88 p. C. Vegetationswasser.

Ferner die so erhaltene trockene Substanz:
5370 gaben beim Verbrennen 0,186 Grm. = 3,36 p. C. Asche.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile der reifen Kastanienfrüchte.

Säureauszug.

(a) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{C}a_2$ = 0,6365, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,3581 und $\dot{C}a$ = 0,2784 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,0390, worin $\ddot{C}$ = 0,0172 und $\dot{C}a$ = 0,0218 Grm.

(c) $\ddot{S}\,\dot{C}a$ = 0,0530, worin $\ddot{S}$ = 0,0312 und $\dot{C}a$ = 0,0218 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,5870 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0080 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0100 Grm.

Also $\overline{\overline{S}}$ Mg = 0,003, worin Mg = 0,001 Grm.

(g) —

(h) In Cl H unlösliche $\overline{\overline{Si}}$ = 0,002 Grm.

Also 0,001 + 0,002 = 0,003 — 0,008 = 0,005 Grm.

(i) $\ddot{\ddot{P}}$ Mg_2, worin $\ddot{\ddot{P}}$ = 0,0032 und Mg = 0,0018 Grm.

(k) Fällung mit Ba, H = 0,1120 Grm.

(l) Mit $\overline{\overline{S}}$ behandelt = 0,1380 Grm.

(m) Mit Cl H ausgekocht = 0,100 Grm.

Also $\ddot{\overline{S}}$ Mg = 0,038, worin Mg = 0,0127 Grm.

Mithin 0,008 + 0,0355 (Cl Mg) = 0,0435 — 0,5870 = 0,5435 Grm., worin (als Cl Ka berechnet) Ka = 0,3434 Grm.

Da bei sämmtlichen im Vorhergehenden mitgetheilten Analysen die aus dem Platinsalze gefundene Quantität Kali mit der aus dem Rückstande der Chloralkalien berechneten fast völlig übereinstimmt und hieraus sich also ergeben hat, dass in der Asche der verschiedenen Theile des Kastanienbaumes keine oder nur höchst geringe Spuren von Natron zugegen sind, so konnten füglich bei den nun folgenden Analysen die directen Kalibestimmungen unterbleiben und die Menge desselben einfach aus dem beim Eindampfen und Glühen des Rückstandes gefundenen Salze mit hinlänglicher Sicherheit berechnet werden.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\overline{\overline{Si}}$ = 0,051 Grm.

(b) Nach Behandlung mit $\ddot{C}$ Na = 0,049 Grm.

Also $\overline{\overline{Si}}$ = 0,0020 Grm.

III. Wasserauszug = 99,24 Grm.

A. *1. Hälfte* = 55,44 Grm.

(a) Cl Ag = 0,093, worin Cl = 0,0232 Grm.

Also die dem ganzen Wasserauszuge entsprechende Menge an Cl = 0,0526, oder Cl Ka = 0,1105, und dem Cl entsprechen an Ka = 0,0698 Grm.

(b) $\overline{\overline{S}}$ Ba = 0,056, worin $\overline{\overline{S}}$ = 0,0192 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge 0,0434 oder $\overline{\overline{S}}$ Ka = 0,0945 Grm.

(c) $\ddot{\ddot{P}}$ Mg_2 = 0,205, worin $\ddot{\ddot{P}}$ = 0,1316 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\dddot{\dot{P}} = 0{,}2982$ und $\dddot{\dot{P}}\,\dot{K}a_2 = 0{,}6889$ Grm.

B. *2. Hälfte* = 43,80 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,9260 Grm.

(b) Dieser Rückstand, mit Wasser behandelt, hinterliess 0,028 Grm. einer farblosen, in starker Glühhitze schmelzbaren Substanz, die in Chlorwasserstoffsäure bis auf einige unwägbare Flocken sich auflöste, aus dieser Auflösung durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht sich wiederum ausschied, wohl aber nach Zusatz von schwefelsaurer Magnesia als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak gefällt wurde; es bestand daher jene in Wasser schwerlösliche Substanz aus phosphorsaurem Kali, welches beim Glühen des Rückstandes seine Löslichkeit in Wasser zum Theil verloren hatte. Dasselbe Verhalten zeigte sich noch entschiedener bei der weiter unten mitgetheilten Analyse desselben Theiles der reifen Kastanien, während es bei der Untersuchung des Wasserauszuges von den Blüthenstielen und grünen Früchten nicht beobachtet werden konnte.

Der ganze Wasserauszug enthielt nun also an fester Substanz 2,0970 + 0,5435 = 2,6405, worin $\dddot{\dot{P}}\,\dot{K}a_2 = 0{,}6889$, $\ddot{\dot{S}}\,\dot{K}a =$ 0,0945 und $\dot{C}l\,Ka = 1{,}8571$ Grm. Von den letztern die oben gefundenen $\dot{C}l\,Ka = 0{,}1105$ abgezogen, bleibt 1,7466, welche, als $\ddot{\dot{C}}\,\dot{K}a$ berechnet, geben:

$\ddot{\dot{C}}\,\dot{K}a = 1{,}6166$, worin $\ddot{\dot{C}} = 0{,}5131$ und $\dot{K}a = 1{,}1035$ Grm.

Bei der folgenden procentischen Berechnung der in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile ist zu bemerken, dass, wie es sein musste, von den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen eine den bei dem Säureauszuge zurückbleibenden alkalischen Salzen entsprechende Menge an Phosphorsäure abgezogen, dafür jedoch denselben eine der dadurch der Säure beraubten Kalkerde entsprechende Quantität Kohlensäure hinzugefügt wurde; es wird also hierdurch die direct gefundene phosphorsaure Kalkerde an Quantität geringer, dagegen die kohlensaure Kalkerde an Menge zunehmen muss. Die procentische Zusammensetzung der Asche der reifen Kastanienfrüchte wird sodann die folgende:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,3002	=	9,42
Magnesia	0,0155	=	0,48
Kali	1,5453	=	48,53
Chlorkalium	0,1105	=	3,48
Phosphorsäure	0,5967	=	18,74
Schwefelsäure	0,0434	=	1,36
Kohlensäure	0,5675	=	17,83
Kieselerde	0,0050	=	0,16
	3,1841		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,3002	=	44,57
Magnesia	0,0155	=	2,30
Phosphorsäure	0,2985	=	44,31
Kohlensäure	0,0544	=	8,08
Kieselerde	0,0050	=	0,74
	0,6736		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,1105	=	4,40
Kali	1,5453	=	61,55
Phosphorsäure	0,2982	=	11,87
Schwefelsäure	0,0434	=	1,74
Kohlensäure	0,5131	=	20,44
	2,5105		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,6736	=	21,15
in Wasser auflösliche Theile	2,5105	=	78,85
	3,1841		100,00.

II. Die grüne Schale der Kastanienfrüchte.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Die grüne Schale der reifen Kastanien, deren Kerne bei der Analyse die so eben mitgetheilten Resultate gaben, wurde für sich einer ähnlichen Untersuchung unterworfen. Von dieser hinterliessen, bei 100—110° getrocknet:

12,996 Grm. frischer Substanz 2,249 Grm. = 17,30 p. C. trockner Masse, oder verloren 10,747 Grm. = 82,70 p. C. Wasser.

Ferner enthielten die

2,249 Grm. trockner Substanz 0,164 Grm. = 7,29 p. C. Asche.

Endlich lieferte die *braune Schale* der Kastanien von der-

selben Localität, auf gleiche Weise behandelt, die folgenden Resultate:

2,900 Grm. hinterliessen nämlich, bei 100° getrocknet, 1,044 Grm. = 36,00 p. C. trockner Substanz, oder verloren 1,856 Grm. = 64,00 p. C. Vegetationswasser,

und ferner enthielten die

1,044 Grm. der trocknen Substanz 0,026 Grm. = 2,20 p. C. Aschenbestandtheile.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile in der grünen Schale der Kastanienfrüchte.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{P}\,\dot{C}a_2$ = 0,2110, worin $\dddot{P}$ = 0,1187 und $\dot{C}a$ = 0,0923 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,2210, worin $\ddot{C}$ = 0,097 und $\dot{C}a$ = 0,1240 Grm.

(c) $\ddot{S}\,\dot{C}a$ = 0,3030, worin $\ddot{S}$ = 0,1790 und $\dot{C}a$ = 0,1240 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,2030 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0320 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0580 Grm.

(g) Von Wasser aufgelöst = 0,044 Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,0440, worin $\dot{M}g$ = 0,0147 Grm.

(h) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0035 Grm.

Also 0,0147 + 0,0035 = 0,0182 — 0,0320 = 0,0138 Grm.

(i) $\dddot{P}\,\dot{M}g_2$, worin $\dddot{P}$ = 0,0084 und $\dot{M}g$ = 0,0054 Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H}$ = 0,070 Grm.

(l) Mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,080 Grm.

(m) Mit Wasser ausgekocht = 0,064 Grm.

Mit $\dot{C}l\,\dot{H}$ ausgekocht, unverändert.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,016, worin $\dot{M}g$ = 0,0053 Grm.

Mithin 0,032 + ($\dot{C}l\,Mg$) 0,0148 = 0,0468 — 0,2030 = 0,1582 Grm., welche bei dem Wasserauszuge mit in Rechnung gebracht werden müssen.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,196 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}\,\dot{N}a$ = 0,192 Grm.

Also $\ddot{S}i$ = 0,0040 Grm.

III. Wasserauszug = 88,92 Grm.

A. *1. Hälfte* = 52,70 Grm.

(a) Cl Ag = 0,560, worin Cl = 0,1384 Grm.
Also im ganzen Wasserauszuge Cl = 0,2456, oder Cl Ka = 0,5160, welchen an Ka = 0,3260 Grm. entsprechen.

(b) $\ddot{S}$ Ba = 0,043, worin $\ddot{S}$ = 0,0147 Grm.
Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S}$ = 0,0255 oder $\ddot{S}$ Ka = 0,0555 Grm.

(c) $\dddot{P}$ Mg_2, keine Spur.

B. *2. Hälfte* = 36,22 Grm.

(a) Fester Rückstand = 1,2450 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0070 Grm.

(c) In Cl H unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,003, im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S}i$ = 0,0070 Grm.

0,003 — 0,007 = 0,004 $\dddot{P}$ Mg_2, also im ganzen Wasserauszuge = 0,0095, worin $\dddot{P}$ = 0,0060 und Mg = 0,0035 Grm.

Der ganze Wasserauszug enthält also 3,0393 + 0,1582 = 3,1975, worin $\ddot{S}$ Ka = 0,0555 und Cl Ka = 2,9838 Grm. Von den letztern das oben gefundene Cl Ka = 0,5160 abgezogen, bleiben 2,4678 Grm., welche, als $\ddot{C}$ Ka berechnet, geben:

$\ddot{C}$ Ka = 2,2859, worin Ka = 1,5590 und $\ddot{C}$ = 0,7269 Grm.

Hieraus ergiebt sich die folgende procentische Zusammensetzung für die Asche der grünen Schale der Kastanienfrüchte:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,2163	=	6,46
Magnesia	0,0289	=	0,86
Kali	1,5890	=	47,48
Chlorkalium	0,5160	=	15,42
Phosphorsäure	0,1331	=	3,98
Schwefelsäure	0,0255	=	0,76
Kohlensäure	0,8239	=	24,61
Kieselerde	0,0145	=	0,43
	3,3472		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,2163	=	44,16
Magnesia	0,0289	=	5,90
Phosphorsäure	0,1331	=	27,17
Kohlensäure	0,0970	=	19,81
Kieselerde	0,0145	=	2,96
	0,4898		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,5160	=	18,06
Kali	1,5890	=	55,61
Schwefelsäure	0,0255	=	0,89
Kohlensäure	0,7269	=	25,44
	2,8574		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile =	0,4898	=	14,63
in Wasser auflösliche Theile =	2,8574	=	85,37
	3,3472		100,00.

B. Von dem Standort auf der Kreuzhorst bei Magdeburg.

12. Die von der grünen und braunen Schale befreiten Kastanien.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Die Kastanien von der Kreuzhorst bei Magdeburg konnten erst 1½ Tage, nachdem sie eingesammelt worden waren, auf ihren Wassergehalt geprüft werden; sie mussten also schon einen Theil ihres Vegetationswassers durch Verdunstung verloren haben.

Es hinterliessen nämlich von der frischen Substanz
15,483 Grm. beim Trocknen 7,7930 Grm. = 50,33 p. C.; oder sie verloren an Vegetationswasser 7,690 Grm. = 49,67 p. C.
und es enthielten ferner die
7,7930 Grm. trockner Substanz 0,176 Grm. = 2,26 p. C. an *Asche.*

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile in der Asche der Kastanien.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{P}\,\dot{C}a_2$ = 1,067, worin $\dddot{P}$ = 0,6002 und $\dot{C}a$ = 0,4667 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,124, worin $\ddot{C}$ = 0,0546 und $\dot{C}a$ = 0,0694 Grm.

(c) $\ddot{S}\,\dot{C}a$ = 0,168, worin $\ddot{S}$ = 0,0988 und $\dot{C}a$ = 0,0692 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,7745 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0460 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,058 Grm.

(g) Nach dem Auskochen mit Wasser = 0,039 Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,019, worin $\dot{M}g$ = 0,0063 Grm.

(h) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}l\,\dot{H}$ = 0,0070 Grm.

Von diesen 0,007 bestanden 0,002 aus Sand, also $\ddot{S}i$ = 0,005 Grm.

0,0063 + 0,0070 = 0,0133 — 0,0460 = 0,0327 Grm.

(i) $\dddot{P}\,\dot{M}g_2$, worin $\dddot{P}$ = 0,0205 und $\dot{M}g$ = 0,0122 Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H}$ = 0,1740 Grm.

(l) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,1905 Grm.

(m) Nach dem Ausziehen mit $\ddot{C}l\,\dot{H}$ = 0,1700 Grm.

Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,0205, worin $\dot{M}g$ = 0,007 Grm.

0,046 + 0,019 ($\ddot{C}l\,Mg$) = 0,065 — 0,7745 = 0,7095 Grm., welche dem Wasserauszuge hinzuzufügen sind.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,0310 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}\,\dot{N}a$ = 0,0285 Grm.

Also $\ddot{S}i$ = 0,0025 Grm.

III. Wasserauszug = 86,98 Grm.

A. *1. Hälfte* = 42,88 Grm.

(a) $\ddot{C}l\,Ag$ = 0,803, worin $\ddot{C}l$ = 0,1985 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{C}l$ = 0,4845 Grm., oder $\ddot{C}l\,Ka$ = 1,0179, welchen entsprechen an $\dot{K}a$ = 0,6431 Grm.

(b) $\ddot{S}\,\dot{B}a$ = 0,065, worin $\ddot{S}$ = 0,0223 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge 0,0534 oder $\ddot{S}\,\dot{K}a = 0{,}1161$ Grm.

(c) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_2 = 0{,}2960$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}1901$ Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{\dot{P}} = 0{,}4640$ Grm. und $\ddot{\dot{P}}\,\dot{K}a_2 = 1{,}0724$, worin $\dot{K}a = 0{,}6084$ Grm.

B. *2. Hälfte* = 44,10 Grm.

(a) Fester Rückstand = 1,766 Grm.

(b) Bei der Behandlung mit heissem Wasser blieben hiervon 0,2810 Grm. ungelöst zurück, welche bei der Glühhitze schmolzen, beim Erkalten wiederum zu einer farblosen, durchsichtigen, glasartigen Masse erstarrten und in Chlorwasserstoffsäure, bis auf einige unwägbare Flocken von Kieselerde, auflöslich waren. Die Auflösung mit Ammoniak übersättigt und mit schwefelsaurer Magnesia versetzt, gab einen Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak, der nach dem Glühen 0,200 Grm. wog und also 0,1280 Grm. Phosphorsäure enthielt. Die in Wasser unlösliche Masse bestand also aus reinem phosphorsaurem Kali (= $\ddot{\dot{P}}\,\dot{K}a_2$); denn aus den gefundenen 0,281 berechnet, beträgt die Quantität der in derselben enthaltenen Phosphorsäure = 0,121, beinahe übereinstimmend mit der aus der phosphorsauren Magnesia berechneten Menge. Die von dem phosphorsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit lieferte ebenfalls, mit Salmiak und schwefelsaurer Magnesia versetzt, noch einen Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak.

Der ganze Wasserauszug enthält also 3,484 + 0,7095 = 4,1935, worin enthalten sind $\ddot{S}\,\dot{K}a = 0{,}1161$, $\ddot{\dot{P}}\,\dot{K}a_2 = 1{,}0724$ und $\dot{C}l\,Ka = 3{,}0050$ Grm.; von den letztern das oben gefundene $\dot{C}l\,Ka = 1{,}0179$ abgezogen, bleiben 1,9873 Grm., welche, als $\ddot{C}\,\dot{K}a$ berechnet, geben:

$\ddot{C}\,\dot{K}a = 1{,}8409$, worin $\ddot{C} = 0{,}5844$ und $\dot{K}a = 1{,}2555$ Grm.

Aus den angeführten Resultaten der Analyse, wenn man die der bei dem Säureauszuge zurückgebliebenen Quantität der alkalischen Salze entsprechende Menge an Phosphorsäure = 0,0785 Grm. von der Phosphorsäure des gefundenen phosphorsauren Kalkes in Abzug bringt und dafür die nöthige Menge an Kohlensäure = 0,0479 Grm. hinzufügt, — ergiebt sich nun die

folgende procentische Zusammensetzung für die Asche der hier in Untersuchung genommenen reifen Kastanienfrüchte:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,5361	=	10,20
Magnesia	0,0192	=	0,36
Kali	1,9266	=	36,67
Chlorkalium	1,0179	=	19,38
Phosphorsäure	1,0062	=	19,15
Schwefelsäure	0,0534	=	1,02
Kohlensäure	0,6869	=	13,07
Kieselerde	0,0075	=	0,15
	5,2538		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,5361	=	44,40
Magnesia	0,0192	=	1,59
Phosphorsäure	0,5422	=	44,90
Kohlensäure	0,1025	=	8,49
Kieselerde	0,0075	=	0,62
	1,2075		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	1,0179	=	25,16
Kali	1,9266	=	47,61
Phosphorsäure	0,4640	=	11,47
Schwefelsäure	0,0534	=	1,32
Kohlensäure	0,5844	=	14,44
	4,0463		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	1,2075	=	22,98
in Wasser auflösliche Theile	4,0463	=	77,02
	5,2538		100,00.

13. Die grüne Schale der Kastanienfrüchte.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Es wurde bereits angeführt, dass die Theile der Kastanienfrüchte, welche aus dem Kreuzhorst bei Magdeburg entnommen waren, erst ungefähr $1\frac{1}{2}$ Tage nach dem Einsammeln der frischen Substanz auf ihren Wassergehalt geprüft wurden; es geben also die gefundenen Resultate nicht den wahren Wassergehalt an, und sie werden hier nur deshalb mitgetheilt, weil das *relative* Verhältniss des Wassergehaltes in den einzelnen, von einander getrennten Theilen der Früchte sich bei diesen Versuchen

ganz analog dem bei der Untersuchung der vollkommen frischen Substanzen von der Weintraube bei Halle gefundenen ergab, so dass der wahre Wassergehalt der vegetabilischen Substanzen von beiden Localitäten als völlig übereinstimmend angenommen werden kann.

Es hinterliessen nämlich, bei 100—110° getrocknet, 12,685 Grm. der grünen Schale 2,395 Grm. = 18,88 p. C. an trockner Substanz, oder enthielten 10,290 Grm. = 81,12 p. C. Vegetationswasser.

Ferner waren in den zurückgebliebenen 2,395 Grm. trockner Substanz 0,1085 Grm. = 4,53 p. C. Asche enthalten.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile in der grünen Schale der Kastanienfrüchte.

Säureauszug.

(a) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{C}a_2$ = 0,1670, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0940 und $\dot{C}a$ = 0,0730 Grm.

(b) $\ddot{C}\,\dot{C}a$ = 0,1450, worin $\ddot{C}$ = 0,0648 und $\dot{C}a$ = 0,0802 Grm.

(c) $\ddot{S}\,\dot{C}a$ = 0,1930, worin $\ddot{S}$ = 0,1130 und $\dot{C}a$ = 0,0800 Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,0840 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0190 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0260 Grm.

(g) Nach dem Ausziehen mit Wasser = 0,0140 Grm.
Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,012, worin $\dot{M}g$ = 0,0040 Grm.

(h) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,0005 + Sand = 0,0050 Grm.
Also 0,0055 + 0,0040 = 0,0095 — 0,0190 = 0,0095 Grm.

(i) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{M}g_2$, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,006 und $\dot{M}g$ = 0,0035 Grm.

(k) Fällung durch $\dot{B}a$, $\dot{H}$ = 0,052 Grm.

(l) Mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,056 Grm.

(m) Nach dem Auskochen mit $\dot{C}l\,\dot{H}$ = 0,050 Grm.
Also $\ddot{S}\,\dot{M}g$ = 0,006, worin $\dot{M}g$ = 0,002 Grm.
0,019 + 0,0056 ($\dot{C}l\,Mg$) = 0,0246 — 0,0840 = 0,0594 Grm., welche bei dem Wasserauszuge in Rechnung zu bringen sind.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i$ = 0,0190 Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}$ $\dot{N}a$ = 0,0180 Grm.

Also $\ddot{S}i$ = 0,0010 Grm.

III. Wasserauszug = 60,16 Grm.

A. *1. Hälfte* = 31,56 Grm.

(a) $\dot{C}l$ Ag = 0,041, worin $\dot{C}l$ = 0,0102 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge = 0,0197 Grm., oder $\dot{C}l$ Ka = 0,0414, welchen entsprechen an $\dot{K}a$ = 0,0262 Grm.

(b) $\ddot{S}$ $\dot{B}a$ = 0,0340, worin $\ddot{S}$ = 0,0117 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge = 0,0229, oder $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,0499 Grm.

(c) $\ddot{\dot{P}}$ $\dot{M}g_2$, keine Spur.

B. *2. Hälfte* = 28,60 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,766 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0080 Grm.

(c) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i$ = 0,003 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S}i$ = 0,0055 Grm.

$\ddot{\dot{P}}$ $\dot{M}g_2$ = 0,005, im Ganzen 0,0095, worin $\ddot{\dot{P}}$ = 0,0062 und $\dot{M}g$ = 0,0033 Grm.

Der ganze Wasserauszug enthält also 1,5944 + 0,0594 = 1,6538, worin enthalten sind $\ddot{S}$ $\dot{K}a$ = 0,0499 und $\dot{C}l$ Ka = 1,6039 Grm.; von den letztern das oben gefundene $\dot{C}l$ Ka = 0,0414 abgezogen, bleiben 1,5625 Grm., welche, als $\ddot{C}$ $\dot{K}a$ berechnet, geben:

$\ddot{C}$ $\dot{K}a$ = 1,4502, worin $\ddot{C}$ = 0,4612 und $\dot{K}a$ = 0,9890 Grm.

Nach den gefundenen und im Vorhergehenden mitgetheilten Resultaten der Analyse ergiebt sich die procentische Zusammensetzung der Asche der hier untersuchten grünen Schale von den reifen Kastanienfrüchten als die folgende:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,1532	=	8,14
Magnesia	0,0128	=	0,68
Kali	1,0160	=	54,02
Chlorkalium	0,0414	=	2,20
Phosphorsäure	0,1016	=	5,40
Schwefelsäure	0,0229	=	1,22
Kohlensäure	0,5260	=	27,97
Kieselerde	0,0070	=	0,37
	1,8809		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,1532	=	45,14
Magnesia	0,0128	=	3,77
Phosphorsäure	0,1016	=	29,93
Kohlensäure	0,0648	=	19,09
Kieselerde	0,0070	=	2,07
	0,3394		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,0414	=	2,68
Kali	1,0160	=	65,94
Schwefelsäure	0,0229	=	1,48
Kohlensäure	0,4612	=	29,90
	1,5415		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,3394	=	18,04
in Wasser auflösliche Theile	1,5415	=	81,96
	1,8809		100,00.

14. Die braune Schale der reifen Kastanienfrüchte.

a. Bestimmung des Vegetationswassers und der Aschenprocente.

Von der braunen Schale der reifen Kastanienfrüchte hinterliessen, 1½ Tage nach dem Einsammeln derselben auf der Kreuzhorst bei Magdeburg,

3,159 Grm., bei 100—110° getrocknet, 1,235 Grm. = 39,09 p. C. trockner Substanz, oder verloren 1,924 Grm. = 60,91 p. C. Wasser;

und ferner wurden in diesen

1,235 Grm. trockner Substanz 0,0210 Grm. = 1,70 p. C. Asche gefunden.

b. Quantitative Bestimmung der einzelnen mineralischen Bestandtheile in der braunen Schale der Kastanienfrüchte.

I. Säureauszug.

(a) $\ddot{\dot{P}}\ \dot{C}a_2 = 0{,}0710$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}040$ und $\dot{C}a = 0{,}0310$ Grm.

(b) $\ddot{C}\ \dot{C}a = 0{,}0655$, worin $\ddot{C} = 0{,}0283$ und $\dot{C}a = 0{,}0372$ Grm.

(c) $\ddot{S}\ \dot{C}a = 0{,}0905$, worin $\ddot{S} = 0{,}0538$ und $\dot{C}a = 0{,}0367$ Grm.

(d) Rückstand des Säureauszuges = 0,0490 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0145 Grm.

(f) Diese mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0190 Grm.

(g) In Wasser unlöslich = 0,0120 Grm.

Also $\ddot{S}\ \dot{M}g = 0{,}0070$, worin $\dot{M}g = 0{,}0023$ Grm.

(h) In Cl H unlösliche $\ddot{S}i = 0{,}0020$ Grm.

Also 0,0023 + 0,0020 = 0,0043 − 0,0145 = 0,0102 Grm.

(i) $\ddot{\dot{P}}\ \dot{M}g_2$, worin $\ddot{\dot{P}} = 0{,}0066$ und $\dot{M}g = 0{,}0036$ Grm.

(k) Fällung mit $\dot{B}a$, $\dot{H} = 0{,}0115$ Grm.

(l) Mit $\ddot{S}$ behandelt = 0,0135 Grm.

(m) In Cl H auflöslich 0,0030 = $\ddot{S}\ \dot{M}g$, also $\dot{M}g = 0{,}001$ Grm.

0,0145 + 0,0025 = 0,0170 − 0,0490 = 0,0320 Grm., welche bei dem Wasserauszuge in Rechnung zu bringen sind.

II. Letzter Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\ddot{S}i = 0{,}010$ Grm.

(b) Nach dem Auskochen mit $\ddot{C}\ \dot{N}a = 0{,}0095$ Grm.

Also $\ddot{S}i = 0{,}0005$ Grm.

III. Wasserauszug = 68,62 Grm.

A. *1. Hälfte* = 34,43 Grm.

(a) Cl Ag = 0,0377, worin Cl = 0,0091 Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge = 0,0216, oder Cl Ka = 0,0454, welchen entsprechen an $\dot{K}a = 0{,}0288$ Grm.

(b) $\ddot{S}\ \dot{B}a = 0{,}0183$, worin $\ddot{S} = 0{,}0065$ Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{S} = 0{,}0148$, oder $\ddot{S}\,\dot{K}a = 0{,}0322$ Grm.

(c) $\ddot{\ddot{P}}\,\dot{M}g_2 = 0{,}020$, worin $\ddot{\ddot{P}} = 0{,}0128$ Grm.

Also im ganzen Wasserauszuge $\ddot{\ddot{P}} = 0{,}0300$, oder $\ddot{\ddot{P}}\,\dot{K}a_2 = 0{,}0693$ Grm.

B. *2. Hälfte* = 34,19 Grm.

(a) Fester Rückstand = 0,1750 Grm.

(b) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,0050 Grm.

(c) In $\dot{C}l\,\dot{H}$ unlösliche $\ddot{S}i = 0{,}0010$, also im ganzen Wasserauszuge = 0,0020 Grm.

$\ddot{\ddot{P}}\,\dot{M}g_2 = 0{,}004$, oder im Ganzen = 0,008, worin $\ddot{\ddot{P}} =$ 0,0051 und $\dot{M}g = 0{,}0029$ Grm.

Der ganze Wasserauszug enthält also $0{,}3410 + 0{,}0320 =$ 0,3730, worin $\ddot{S}\,\dot{K}a = 0{,}0322$, $\ddot{\ddot{P}}\,\dot{K}a_2 = 0{,}0693$ und $\dot{C}l\,Ka = 0{,}2715$; von den letztern das oben gefundene $\dot{C}l\,Ka = 0{,}0454$ abgezogen, bleiben 0,2261 Grm., welche, als $\ddot{C}\,\dot{K}a$ berechnet, geben:

$\ddot{C}\,\dot{K}a = 0{,}2097$, worin $\ddot{C} = 0{,}0668$ und $\dot{K}a = 0{,}1429$ Grm.

Aus der Zusammenstellung der angeführten analytischen Resultate erhält man demnach für die Asche der braunen Schale von den reifen Kastanienfrüchten die folgende procentische Zusammensetzung:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0682	=	13,54
Magnesia	0,0098	=	1,94
Kali	0,1896	=	37,63
Chlorkalium	0,0454	=	9,02
Phosphorsäure	0,0774	=	15,36
Schwefelsäure	0,0148	=	2,94
Kohlensäure	0,0951	=	18,88
Kieselerde	0,0035	=	0,69
	0,5038		100,00.

1. In Wasser unlösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0682	=	43,38
Magnesia	0,0098	=	6,23
Phosphorsäure	0,0474	=	30,16
Kohlensäure	0,0283	=	18,00
Kieselerde	0,0035	=	2,23
	0,1572		100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	Grm.		p. C.
Chlorkalium	0,0454	=	13,10
Kali	0,1896	=	54,70
Phosphorsäure	0,0300	=	8,66
Schwefelsäure	0,0148	=	4,27
Kohlensäure	0,0668	=	19,27
	0,3466		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,1572	=	31,23
in Wasser auflösliche Theile	0,3466	=	68,77
	0,5038		100,00.

Ueber die Veränderungen und Umwandlungen, welche die mineralischen Körper in ihren gegenseitigen chemischen Verbindungen bei ihrem Uebergange von dem einen Organe in das andere erleiden, haben wir nun einige Bemerkungen hinzuzufügen, welche sich aus der Vergleichung der im Obigen mitgetheilten analytischen Untersuchungen von selbst ergeben. Um diese Vergleichung mit Leichtigkeit vornehmen zu können, werden wir im Folgenden die bereits angeführten Resultate der Analysen, auf die procentische Zusammensetzung der Asche reducirt, übersichtlich zusammenstellen.

Uebersicht über die procentische Zusammensetzung der Asche verschiedener Theile des Kastanienbaums.

	I. Rinde.			*II. Holz.*		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	1,5249	=	47,70	0,2312	=	32,58
Magnesia	0,0338	=	1,06	0,0263	=	3,70
Kali	0,1682	=	5,23	0,0948	=	13,34
Chlorkalium	0,1162	=	3,64	0,0681	=	9,67
Phosphorsäure	0,1200	=	3,75	0,1035	=	14,58
Kohlensäure	1,2123	=	37,92	0,1715	=	24,16
Kieselerde	0,0215	=	0,70	0,0140	=	1,97
	3,1969		100,00	0,7094		100,00.

	III. Blattstengel.			*IV. Blätter.*		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,4252	=	18,04	0,6190	=	25,48
Magnesia	0,0595	=	2,53	0,0553	=	2,27
Kali	0,5877	=	24,93	0,4481	=	18,45
Chlorkalium	0,5044	=	21,40	0,2244	=	9,24
Schwefelsäure	0,0737	=	3,13	0,1923	=	7,92
Phosphorsäure	0,2904	=	12,32	0,4732	=	19,48
Kohlensäure	0,3956	=	16,78	0,3118	=	12,89
Kieselerde	0,0205	=	0,87	0,1036	=	4,27
	2,3570		100,00	2,4277		100,00.

	V. Blüthenstengel.			*VI. Kelchtheile.*		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,1700	=	7,65	0,0662	=	9,54
Magnesia	0,0241	=	1,08	0,0317	=	4,57
Kali	1,0472	=	47,15	0,3162	=	45,59
Chlorkalium	0,1980	=	8,91	0,0269	=	3,88
Phosphorsäure	0,3125	=	14,07	0,0898	=	12,94
Schwefelsäure	0,0645	=	2,90	Spur	=	Spur
Kohlensäure	0,3919	=	17,64	0,1538	=	22,17
Kieselerde	0,0130	=	0,60	0,0090	=	1,31
	2,2212		100,00	0,6936		100,00.

	VII. Staubfäden.			*VIII. Blumenblätter.*		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0918	=	10,81	0,0938	=	10,68
Magnesia	0,0206	=	2,43	0,0264	=	3,01
Kali	0,3803	=	44,80	0,3872	=	44,09
Chlorkalium	0,0389	=	4,58	0,0544	=	6,20
Phosphorsäure	0,1302	=	15,33	0,1169	=	13,31
Kohlensäure	0,1823	=	21,47	0,1895	=	21,58
Schwefelsäure	Spur	=	Spur	Spur	=	Spur
Kieselerde	0,0050	=	0,58	0,0100	=	1,13
	0,8491		100,00	0,8782		100,00.

	IX. Grüne Früchte.			*X. Braune Schale der reifen Früchte.*		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,0949	=	8,37	0,0682	=	13,54
Magnesia	0,0226	=	1,99	0,0098	=	1,94
Kali	0,5010	=	44,16	0,1896	=	37,63
Chlorkalium	0,0960	=	8,46	0,0454	=	9,02
Schwefelsäure	0,0350	=	3,08	0,0148	=	2,94
Phosphorsäure	0,1992	=	17,55	0,0774	=	15,36
Kohlensäure	0,1787	=	15,75	0,0951	=	18,88
Kieselerde	0,0075	=	0,64	0,0035	=	0,69
	1,1349		100,00	0,5038		100,00.

XI. Die innere Substanz der reifen Früchte.

	a. Von der Weintraube.			b. Aus der Kreuzhorst.		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,3002	=	9,42	0,5361	=	10,20
Magnesia	0,0155	=	0,48	0,0192	=	0,36
Kali	1,5453	=	48,53	1,9266	=	36,67
Chlorkalium	0,1105	=	3,48	1,0179	=	19,38
Phosphorsäure	0,5967	=	18,74	1,0062	=	19,15
Schwefelsäure	0,0434	=	1,36	0,0534	=	1,02
Kohlensäure	0,5675	=	17,83	0,6869	=	13,07
Kieselerde	0,0050	=	0,16	0,0075	=	0,15
	3,1841		100,00	5,2538		100,00.

XII. Die grüne Schale der reifen Früchte.

	a. Von der Weintraube.			b. Aus der Kreuzhorst.		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,2163	=	6,46	0,1532	=	8,14
Magnesia	0,0289	=	0,86	0,0128	=	0,68
Kali	1,5890	=	47,48	1,0160	=	54,02
Chlorkalium	0,5160	=	15,42	0,0414	=	2,20
Phosphorsäure	0,1331	=	3,98	0,1016	=	5,40
Schwefelsäure	0,0255	=	0,76	0,0229	=	1,22
Kohlensäure	0,8239	=	24,61	0,5260	=	27,97
Kieselerde	0,0145	=	0,43	0,0070	=	0,37
	3,3472		100,00	1,8809		100,00.

Um nun ferner die hier mitgetheilten Analysen mit ähnlichen in neuerer Zeit veröffentlichten, ausführlich in meinem Werke „Die chemischen Forschungen auf dem Gebiete der Agriculturchemie und Pflanzenphysiologie“ (Leipzig, bei Ambr. Barth, 1847) zusammengestellten und unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunct gebrachten Untersuchungen vergleichbar zu machen, wird es nöthig sein, hier, wie dort durchgängig geschehen ist, eine Reduction vorzunehmen, nämlich von der ganzen Menge der hier untersuchten Aschen die in denselben enthaltene Kohlensäure in Abzug zu bringen, die übrigen Bestandtheile in ihren quantitativen Verhältnissen auf 100 Theile zurückzuführen und sodann die nun sich ergebenden Sauerstoffmengen zu berechnen und zusammenzustellen, nachdem die der vorhandenen Schwefelsäure und Phosphorsäure entsprechende Quantität an Basis in Abzug gebracht worden ist.

Uebersicht über die procentische Zusammensetzung der Asche verschiedener Theile des Kastanienbaumes, nach Abzug der in ihnen enthaltenen Kohlensäure.

	I. Rinde.		*II. Holz.*	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Kalkerde	76,84	21,95	42,93	12,27
Magnesia	1,71	0,68	4,95	1,97
Kali	8,42	1,43	17,56	2,98
Chlorkalium	5,85	—	12,75	—
Phosphorsäure	6 03	3,35	19,22	10,68
Kieselerde	1,12	—	2,59	—
	100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt der Basen		22,72		12,95.

	III. Blattstengel.	Sauerstoff.	*IV. Blätter.*	Sauerstoff.	*V. Blüthenstengel.*	Sauerstoff.
Kalkerde	21,68	6,19	29,25	8,35	9,29	2,66
Magnesia	3,04	1,21	2,61	1,04	1,31	0,52
Kali	29,95	5,09	21,18	3,60	57,25	9,72
Chlorkalium	25,72	—	10,61	—	10,08	—
Schwefelsäure	3,76	2,26	9,09	5,45	3,52	2,11
Phosphorsäure	14,81	8,23	22,36	12,42	17,08	9,51
Kieselerde	1,04	—	4,90	—	0,73	—
	100,00		100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt der Basen		8,45		6,20		8,40.

	VI. Kelchtheile.	Sauerstoff.	*VII Staubfäden.*	Sauerstoff.	*VIII. Blumenblätter.*	Sauerstoff.
Kalkerde	12,26	3,41	13,76	3,94	13,62	3,90
Magnesia	5,87	2,34	3,09	1,24	3,84	1,54
Kali	58,58	9,94	57,05	9,69	56,22	9,54
Chlorkalium	4,98	—	5,84	—	7,91	—
Phosphorsäure	16,63	9,24	19,52	10,85	16,96	9,01
Kieselerde	1,68	—	0,74	—	1,45	—
	100,00		100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt der Basen		11,99		10,53		11,38.

	IX. Grüne Früchte.	Sauerstoff.	*X. Reife Früchte.* a.	Sauerstoff.	b.	Sauerstoff.
Kalkerde	9,81	2,80	11,47	3,28	11,73	3,36
Magnesia	2,36	0,94	0,58	0,23	0,42	0,17
Kali	52,41	8,90	59,06	10,03	42,18	7,18
Chlorkalium	10,04	—	22,81	12,67	22,29	—
Schwefelsäure	3,65	2,19	4,24	2,54	1,17	0,70
Phosphorsäure	20,84	11,57	1,65	—	22,03	12,39
Kieselerde	0,89	—	0,19	—	0,18	—
	100,00		100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt der Basen		7,28		7,62		5,52.

	XI. Grüne Schale der Früchte. a.	Sauerstoff.	b.	Sauerstoff.	*XII. Braune Schale.*	Sauerstoff.
Kalkerde	8,57	2,45	11,31	3,24	16,40	4,68
Magnesia	1,14	0,46	0,94	0,38	2,35	0,94
Kali	62,98	10,69	74,99	12,74	47,36	8,04
Chlorkalium	20,45	—	3,06	—	10,92	—
Phosphorsäure	5,28	2,93	7,49	4,16	18,57	10,32
Schwefelsäure	1,01	0,61	1,70	1,02	3,56	2,26
Kieselerde	0,57	—	0,51	—	0,84	—
	100,00		100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt der Basen		12,23		14,30		8,68.

Das Sauerstoffverhältniss der an Kohlensäure gebundenen Basen stellt sich noch deutlicher heraus, wenn man in den einzelnen hier mitgetheilten Analysen nicht allein die Kohlensäure, sondern auch das in den untersuchten Aschen enthaltene Chlorkalium, den phosphorsauren Kalk, das phosphorsaure Kali, das schwefelsaure Kali und die Kieselerde in Abzug bringt, sodann

die zurückbleibenden Basen auf 100 Theile reducirt und die denselben dann entsprechenden Sauerstoffmengen berechnet.

Berechnung der an Kohlensäure gebundenen Basen auf 100 Theile.

	I. Rinde.	*II. Holz.*	*III. Blattstengel.*	*IV. Blätter.*
Kalkerde	87,73	55,44	26,27	47,56
Magnesia	2,08	9,80	7,84	10,46
Kali	10,19	34,76	65,89	41,98
	100,00	100,00	100,00	100,00.
Sauerstoffgehalt dieser Basen	27,64	25,65	21,84	24,88.

	V. Blüthenstengel.	*VI. Kelchtheile.*	*VII. Staubfäden.*	*VIII. Blumenblätter.*	*IX. Grüne Früchte.*
Kalkerde	3,73	5,19	4,02	6,88	3,33
Magnesia	2,82	9,49	5,72	6,62	6,08
Kali	93,45	85,32	90,26	86,50	90,59
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
Sauerstoffgehalt dieser Basen:	18,07	19,75	19,06	19,28	18,75.

Reife Früchte.

	X. Innere Substanz.		*XI. Grüne Schale.*		*XII. Braune Schale.*
	a.	b.	a.	b.	
Kalkerde	5,69	4,58	6,62	6,90	20,68
Magnesia	1,29	1,41	1,69	1,20	5,45
Kali	93,02	94,01	91,69	91,90	73,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
Sauerstoffgehalt dieser Basen	17,93	17,83	18,14	18,05	20,52.

Aus den hier mitgetheilten Berechnungen und Zusammenstellungen ersieht man nun schon im Allgemeinen, dass die Mineralkörper oder Aschenbestandtheile bei ihrem Uebergange von dem einen Theile der Pflanze in den andern hinsichtlich ihrer gegenseitigen Mengenverhältnisse wesentliche Veränderungen erleiden; man bemerkt nämlich, dass die Kalkerde bei weitem in grösster Menge in der Rinde vorhanden ist und ausserdem von dem Holze aus nach den Blattstengeln und Blättern zu auf der einen Seite, auf der andern aber noch auffallender in den Blüthenstengeln, in den Blüthen und den Fruchttheilen an Menge abnimmt, dass dieselbe jedoch in den Blättern in grösserer Quantität angehäuft ist als in den Blattstengeln, in den beiden letzteren Theilen aber deutlich die in den Blüthenstielen, Blüthen- und Fruchttheilen vorhandene Menge derselben Substanz

überwiegt, indem in allen letzteren Organen der Pflanze das Verhältniss am kleinsten ist und mit geringen Abweichungen unverändert dasselbe bleibt. Es ergiebt sich ferner, dass mit der Abnahme der Kalkerde die Kalimenge in fast gleicher Weise zunimmt, indem die Blüthen- und Fruchttheile an Kali besonders reich sind, und zwar dass wiederum in der äusseren grünen Schale der reifen Kastanienfrüchte diese Substanz wegen des Zurücktretens der Phosphorsäure noch mehr vorherrscht, als in dem innern eigentlichen Fruchtkörper. Die Menge der Magnesia ist in allen Theilen des Kastanienbaumes nicht bedeutend, scheint jedoch in dem jungen Holze in grösserer Quantität vorhanden zu sein, als in allen übrigen hier untersuchten vegetabilischen Substanzen, indem sie in den letztern ungefähr gleich vertheilt ist, jedoch offenbar in den Blüthentheilen ein wenig mehr vorherrscht, dagegen in den Früchten selbst bei ihrem allmähligen Fortschreiten zur Reife ihr procentischer Gehalt deutlich ein immer geringerer wird. Das Chlorkalium ist schon in dem Holze in bedeutender Quantität vorhanden, jedoch nimmt die Menge desselben in den Blattstielen noch zu, dagegen in den Blättern selbst wiederum ab; die Blüthenstengel enthalten, wenn man die procentische Zusammensetzung der ganzen Asche betrachtet, eine der in den Blättern vorhandenen fast gleiche Quantität, welche wiederum in den Blüthentheilen geringer wird, während sie in den jungen grünen Früchten unverändert bleibt und sich in den reifen Früchten, je nach den Umständen, verschieden zu vertheilen scheint, da die hier untersuchten Früchte von verschiedenen Localitäten, das eine Mal fast die ganze Quantität desselben in ihren innern Kernen enthielten und in den äussern Schalen der Gehalt an dieser Substanz ganz unbedeutend war, dagegen das andere Mal gerade diese äussere grüne Schale einen bei weitem vorherrschenden Gehalt an dieser Verbindung zeigte und die innere Substanz beinahe frei davon war. Auch die Schwefelsäure zeigt in ihren Mengenverhältnissen in den verschiedenen Pflanzentheilen ein ganz verschiedenes Verhalten; während in der Asche des Holzes und der Rinde keine Spur derselben nachgewiesen werden konnte, wurde in den Blattstengeln ein schon nicht unbedeutender Gehalt gefunden, der aber in den grünen Blättern noch beinahe um das Dreifache sich vermehrte; in den Blüthenstengeln und in den jungen grü-

nen Früchten war eine der in den Blattstengeln vorhandenen entsprechende Menge enthalten; in den Blüthentheilen zeigten sich nur geringe Spuren dieser Substanz und in den reifen Früchten war ihre procentische Menge freilich deutlich zu bestimmen, jedoch geringer als in den Blüthenstielen und der jungen grünen Frucht. Der Kohlensäuregehalt nimmt auf der einen Seite mit dem Gehalte an Kalkerde von der Rinde und dem Holze aus nach den Blattstengeln und Blättern an Menge ab, sie vermehrt sich aber auf der andern Seite in den Blüthenstengeln, in Blüthen- und Fruchttheilen und ganz besonders in der äussern grünen Schale der reifen Früchte mit der allmählig zunehmenden Menge des kohlensauren Kali's. Die Kieselerde ist in fast allen Theilen des Kastanienbaumes nur in fast verschwindender, oftmals kaum bestimmbarer Menge vorhanden; sie zieht sich jedoch deutlich von dem Holze aus nach den Blättern hin, wo sie in der That in nicht unbedeutender Menge sich anhäuft, während sie in den Früchten, namentlich in der Kernsubstanz derselben, fast ganz verschwunden ist. Was nun endlich die Phosphorsäure betrifft, so sieht man schon aus den obigen Berechnungen die Menge derselben nach den Früchten hin, je nachdem die letztern sich dem Zustande des Reifens nähern, zunehmen und in der grössten Quantität in den innern Kernen angehäuft, dagegen dieselbe in den äussern grünen Fruchtschalen deutlich an Menge wieder abgenommen hat. Aus der procentischen Zusammensetzung der ganzen hier untersuchten Aschen würde sich ferner ergeben, dass der Phosphorsäuregehalt der Blattstengel und Blüthenstengel den des Holzes kaum erreicht, dagegen in den Blättern auf eine auffallende Weise müsse zugenommen haben. Alle die gegenseitigen Verhältnisse der Aschenbestandtheile in den verschiedenen Pflanzentheilen, die Veränderungen, welche dieselben erleiden bei ihrem Uebergange von dem einen Organ in das andere, sind kaum aus der alleinigen Betrachtung der procentischen Zusammensetzung der Aschen abzuleiten und mit Deutlichkeit und Genauigkeit nachzuweisen; um diese Veränderungen genau verfolgen und klar auffassen zu können, muss man, wie es gleich unten geschehen wird, die in Wasser unlöslichen von den in Wasser löslichen Bestandtheilen *trennen* und beiderlei Stoffe für sich auf 100 Theile berechnen, *und es* werden sodann mit fast mathematischer Genauigkeit die

einfachen Gesetze sich ergeben, nach welchen diese Veränderungen vor sich gehen.

Wenn man die oben mitgetheilten, in den an Kohlensäure gebundenen Basen enthaltenen Sauerstoffmengen unter einander vergleicht, so sieht man, wie wenig eine solche Vergleichung bei einer procentischen Berechnung sämmtlicher Aschenbestandtheile von Nutzen und von Interesse sein kann; es lässt sich nämlich auf keinerlei Weise eine Gesetzmässigkeit oder Uebereinstimmung in diesen Sauerstoffverhältnissen nachweisen. Anders stellt es sich jedoch heraus, wenn man die an Kohlensäure gebundenen Basen für sich allein auf 100 Theile berechnet und sodann die Gesammtmenge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs in's Auge fasst; es ergiebt sich nämlich dann, dass die Sauerstoffmenge im Ganzen mit der Abnahme des Gehaltes an Kalkerde ebenfalls geringer wird, und dass der Sauerstoffgehalt der Basen in der Rindenasche am höchsten, in dem Holze und den Blättern ungefähr derselbe ist, in den Blattstengeln geringer ausfällt, in den Blüthen- und Fruchttheilen noch niedriger sich zeigt und allenthalben beinahe dasselbe Resultat ergeben hat, mit alleiniger Ausnahme der braunen Rinde der reifen Kastanienfrüchte, welche in dieser Hinsicht den Blattstengeln fast vollkommen entspricht. Diese Sauerstoffverhältnisse sind nämlich ungefähr die folgenden: in der Rinde = 27, in dem Holze und den Blättern = 24, in den Blattstengeln und der braunen Schale der Früchte = 21 und in allen übrigen Theilen = 18, oder in einfacheren Zahlen ausgedrückt = 9 : 8 : 7 : 6, also in einer einfachen arithmetischen Progression abnehmend. Es ergiebt sich ferner aus den angeführten Berechnungen, dass das Verhältniss des in den Basen enthaltenen Sauerstoffs in den Früchten von ganz verschiedenen Localitäten und Bodenarten vollkommen dasselbe ist, und endlich dass die procentischen Verhältnisse der einzelnen Basen in der Asche der hier untersuchten Früchte derselben Pflanze ebenfalls genau sich gleich bleiben, dass also von einer gegenseitigen Vertretung der Basen in den hier untersuchten Pflanzentheilen nicht die Rede sein kann.

Die procentische Zusammensetzung der in Wasser unlöslichen und der in Wasser auflöslichen Bestandtheile der verschiedenen Aschen, wie die Analyse des Säureauszuges und des Wasserauszuges der verkohlten und verbrannten vegetabilischen

Substanz sie ergeben hat und welche bereits, so wie das gegenseitige quantitative Verhältniss von beiderlei Stoffen, oben bei der näheren Angabe der unmittelbaren analytischen Resultate mitgetheilt worden ist, müssen wir hier der bessern Uebersicht wegen nochmals aufführen, um aus der Zusammenstellung dieser Verhältnisse die Folgerungen ableiten zu können, welche sich natürlich und mit Klarheit aus diesen Resultaten der Analysen zu ergeben scheinen.

Uebersicht über die procentische Zusammensetzung der in Wasser unlöslichen und auflöslichen Bestandtheile der Asche verschiedener Theile des Kastanienbaumes.

	I. Rinde.	*II. Holz.*	*III. Blattstengel.*	*IV. Blätter.*	*V. Blüthenstengel.*
			1. In Wasser unlösliche Theile.		
Kalkerde	53,81	46,05	44,41	42,33	40,64
Magnesia	1,19	5,24	6,21	3,78	5,74
Phosphorsäure	4,23	20,62	30,33	32,36	42,73
Kohlensäure	40,01	25,30	16,91	14,45	7,77
Kieselerde	0,76	2,79	2,14	7,08	3,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
			2. In Wasser auflösliche Theile.		
Chlorkalium	32,03	32,85	36,04	23,25	10,98
Kali	46,36	45,73	42,00	46,42	58,08
Phosphorsäure	—	—	—	—	7,44
Schwefelsäure	—	—	5,27	19,92	3,59
Kohlensäure	21,61	21,42	16,69	10,41	19,91
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
			3. Verhältniss an löslichen und unlöslichen Theilen.		
Unlösliche Theile	88,65	70,79	40,62	60,23	18,84
auflösliche —	11,35	29,21	59,38	39,77	81,16
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

	VI. Kelchtheile.	*VII. Staubfäden.*	*VIII. Blumenblätter.*	*IX. Grüne Früchte.*
		1. In Wasser unlösliche Theile.		
Kalkerde	34,84	38,85	38,44	37,62
Magnesia	16,68	8,72	10,82	8,96
Phosphorsäure	33,05	37,41	34,88	41,73
Kohlensäure	10,68	12,91	11,77	8,72
Kieselerde	4,75	2,11	4,09	2,97
	100,00	100,00	100,00	100,00.

	VI. Kelchtheile.	VII. Staubfäden.	VIII. Blumenblätter.	IX. Grüne Früchte.
2. In Wasser auflösliche Theile.				
Chlorkalium	5,34	6,35	8,58	10,88
Kali	62,79	62,06	61,05	56,76
Phosphorsäure	5,36	6,82	5,02	10,64
Schwefelsäure	—	—	—	3,96
Kohlensäure	26,51	24,77	25,35	17,76
	100,00	100,00	100,00	100,00.
3. Verhältniss zwischen den löslichen und unlöslichen Theilen.				
Unlösliche Theile	27,30	27,83	27,80	22,23
auflösliche Theile	72,70	72,17	72,20	77,77
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die reifen Kastanienfrüchte.

	X. Kerne. a.	X. Kerne. b.	XI. Grüne Schale. a.	XI. Grüne Schale. b.	XII. Braune Schale.
1. In Wasser unlösliche Theile.					
Kalkerde	44,57	44,40	44,16	45,14	43,38
Magnesia	2,30	1,59	5,90	3,77	6,23
Phosphorsäure	44,31	44,90	27,17	29,93	30,16
Kohlensäure	8,08	8,49	19,81	19,09	18,00
Kieselerde	0,74	0,62	2,96	2,07	2,23
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
2. In Wasser auflösliche Theile.					
Chlorkalium	4,40	25,16	18,06	2,68	13,10
Kali	61,55	47,61	55,61	65,94	54,70
Phosphorsäure	11,87	11,47	—	—	8,66
Schwefelsäure	1,74	1,32	0,89	1,48	4,27
Kohlensäure	20,44	14,44	25,44	29,90	19,27
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
3. Verhältniss zwischen den unlöslichen und auflöslichen Theilen.					
Unlösliche Theile	21,15	22,98	14,63	18,04	31,23
auflösliche —	78,85	77,12	85,37	81,96	68,77
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Vergleicht man zunächst die procentische Zusammensetzung der *Asche des Holzes* mit derjenigen der *Rinde,* so bemerkt man wesentliche Verschiedenheiten; betrachtet man jedoch die in Wasser unlöslichen wie auch die in Wasser auflöslichen Bestandtheile in beiden Aschenarten, für sich auf 100 Theile berechnet, so verschwindet diese Verschiedenheit in der Zusam-

mensetzung für die in Wasser auflöslichen Theile vollkommen und nur die in Wasser unlöslichen oder in dem Säureauszuge enthaltenen Bestandtheile weichen in der Asche der Rinde und des Holzes hinsichtlich ihrer Mengenverhältnisse wesentlich von einander ab. Aber auch diese Abweichung lässt sich völlig aufheben, wenn man mit der Rindenasche eine Reduction vornimmt, von deren Richtigkeit und Nothwendigkeit die Resultate der Analyse selbst den Beweis liefern. Die Asche der Rinde ist nämlich nur durch einen weit bedeutenderen Gehalt an kohlensaurer Kalkerde von derjenigen des Holzes verschieden, indem in der ganzen Rindenasche nicht weniger als 80,61 und in den in Wasser unlöslichen Theilen derselben sogar 90,93 p. C. kohlensauren Kalkes vorhanden sind, während in der Holzasche im ersteren Falle nur 40,74, also fast genau nur die Hälfte von jener Menge, und im zweiten Falle 57,56 p. C. durch die Analyse nachgewiesen wurden. Wenn man nun von den in Wasser unlöslichen Theilen der Rindenasche 4 Fünftel oder 80 p. C. = 2,2673 Grm. kohlensauren Kalkes in Abzug bringt und in dem Rückstande = 0,5668 Grm. die Bestandtheile auf Procente berechnet, so stellt sich jetzt die folgende Zusammensetzung heraus:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,2552	=	45,03
Magnesia	0,0338	=	5,96
Phosphorsäure	0,1200	=	21,17
Kohlensäure	0,1363	=	24,05
Kieselerde	0,0215	=	3,79
	0,5668		100,00.

	Grm.		p. C.
In Wasser unlösliche Theile =	0,5668	=	60,97
in Wasser auflösliche Theile =	0,3628	=	39,03
	0,9296		100,00.

Die auf die angeführte Weise gefundene Zusammensetzung stimmt so vollkommen, wie nur irgend möglich, mit dem entsprechenden Theile der Holzasche überein, so dass also die hier untersuchte Rindenasche zu betrachten ist als bestehend aus 70,92 p. C. = 7 Zehntel reinen kohlensauren Kalkes und aus 29,08 p. C. = 3 Zehntel eines Gemenges, welches hinsichtlich seiner qualitativen und quantitativen Zusammensetzung derjenigen der Holzasche ganz analog ist, nur dass das Verhältniss der in Wasser unlöslichen zu dem der in Wasser auflöslichen Theile

bei der letzteren = 7 : 3, bei der ersteren dagegen = 6 : 4 ist, welches jedenfalls wohl in der verschiedenen Durchdringbarkeit der diesen verschiedenen Pflanzentheilen eigenthümlichen Zellen gegen die in dem Pflanzensafte aufgelösten Mineralsubstanzen seinen Grund haben mag und zugleich zu beweisen scheint, dass die Menge der in Wasser auflöslichen Substanzen gegen die der in Wasser unlöslichen Theile von der Rinde aus nach dem Innern der Holzsubstanz abnimmt, indem die hier in Rechnung gebrachten und in ihrer Zusammensetzung mit der Holzasche übereinstimmenden 29,08 p. C. der Rindenasche wahrscheinlich ihren Sitz in den saftreichen Theilen zwischen Bast und Holz haben, während die Asche der eigentlichen Rinde ausschliesslich aus reinem kohlensauren Kalke bestehen wird, dessen Abscheidung aus dem von den Wurzeln aus zwischen dem Bast und Splinte aufsteigenden und in die neuen grünen Schösslinge sich ergiessenden Planzensafte das Bestreben der sich bildenden Rinde ist; hierdurch wird nämlich die relative und absolute Zunahme an phosphorsaurem Kalke und kohlensaurem Kali in den oberen Theilen der Zweige befördert, so wie auf der anderen Seite durch Absorption einer grösseren Menge von in Wasser unlöslichen Verbindungen der Mineralkörper als von löslichen bei der Bildung des jungen Holzes das Vorherrschen der letzteren in den jungen grünen Trieben erklärt wird.

Wir betrachten daher mit gutem Grunde die Zusammensetzung, welche wir nach der angeführten Reduction aus der Rindenasche gefunden haben, sowohl hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung der ganzen Asche, wie der löslichen und unlöslichen Theile, für sich berechnet, und hinsichtlich des Mengenverhältnisses von beiderlei Theilen zu einander, als die Normalzusammensetzung der Asche des von den Wurzeln aus zwischen Bast und Rinde bis in die Spitzen der jungen Zweige hinaufsteigenden Saftes, und von der Zusammensetzung dieser Asche ausgehend, müssen wir die Veränderungen und Umwandlungen nachweisen können, welche die Analyse der Asche der übrigen hier in Untersuchung genommenen Pflanzentheile zu ergeben scheinen. Indem wir hier hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung der in Wasser unlöslichen und der in Wasser auflöslichen Bestandtheile dieser Substanz auf die obigen Berechnungen verweisen, wollen wir jetzt die Zusammensetzung

angeben, wenn man alle Bestandtheile zusammenaddirt und dieselben dann einzeln auf ihre Procente berechnet, und ausserdem noch den Sauerstoffgehalt zur Vergleichung mit den oben angeführten Zahlen mittheilen.

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,2552	=	27,46
Magnesia	0,0338	=	3,63
Kali	0,1682	=	18,09
Chlorkalium	0,1162	=	12,50
Phosphorsäure	0,1200	=	12,91
Kohlensäure	0,2147	=	23,10
Kieselerde	0,0215	=	2,31
	0,9296		100,00.

Also nach Abzug der Kohlensäure auf 100 Theile berechnet:

		Sauerstoff.
Kalkerde	35,71	10,20
Magnesia	4,72	1,88
Kali	23,52	4,00
Chorkalium	16,26	
Phosphorsäure	16,79	9,03
Kieselerde	3,00	
	100,00.	
Sauerstoffgehalt dieser Basen		12,47.

Der Sauerstoffgehalt der Basen entspricht genau dem oben aus den Bestandtheilen der Holzasche gefundenen. Berechnet man endlich die an Kohlensäure gebundenen Basen für sich allein auf 100 Theile und den ihnen alsdann entsprechenden Sauerstoffgehalt, so findet man die folgenden Zahlen:

Kalkerde	44,51
Magnesia	9,27
Kali	46,22
	100,00.
Sauerstoffgehalt dieser Basen	24,25.

Das junge Holz endigt sich bei dem Kastanienbaume in einem grünen Knoten, aus welchem gewöhnlich in der Mitte der Blüthenstengel sich erhebt, während zu beiden Seiten die Blattstengel mit den Blättern aus demselben Knoten hervortreiben; giesst sich also der Pflanzensaft oder die wässerige Auflöder mineralischen Salze unmittelbar aus dem jungen Holze heile der Pflanze und es muss daher die Zusammenasche derselben mit derjenigen, die wir in der anasche gefunden haben, in einem gewissen einhange stehen. Vergleichen wir zunächst die

estandtheile der Asche des *Holzes* mit denen der Asche der *lattstengel*, so bemerken wir, dass in den letztern die Menge es phosphorsauren Kalkes bedeutend zugenommen hat, eine Verıderung in der Zusammensetzung der Asche, die man einfach ırch die Entziehung des kohlensauren Kalkes bei der Bildung ɛr jungen Rinde aus dem mit ihr in Berührung befindlichen lanzensafte erklären kann und muss. Zieht man von den in 'asser unlöslichen Theilen der auf die angeführte Weise reduırten Rindenasche 30 p. C. oder $\frac{3}{10}$ Theile an kohlensaurem ılke ab, welche von der sich bildenden Rinde gebunden worɔn sind, so erhält man die folgenden, der gefundenen Zusamensetzung der in Wasser unlöslichen Theile der Blattstengel ıtsprechenden Verhältnisse, nämlich:

	p. C.
Kalkerde	40,33
Magnesia	8,51
Phosphorsäure	30,24
Kohlensäure	15,71
Kieselerde	5,42
	100,00.

Diese Zahlen werden noch übereinstimmender, wenn man e durch die unmittelbare Analyse der Holzasche gefundenen Verıltnisse zum Grunde legt:

	p. C.
Kalkerde	41,80
Magnesia	7,48
Phosphorsäure	29,46
Kohlensäure	17,28
Kieselerde	3,98
	100,00.

Unter den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen der *Blätterɔche* bemerkt man ebenfalls eine Zunahme des phosphorsauren alkes, welche eben so auf einer Entziehung von kohlensaurem alke aus dem Pflanzensafte beruht, die natürlich eben so, wie ɔi der schon gebildeten Rinde gezeigt wurde, auch in den jungen ünen Schösslingen von ihrem ersten Entstehen an bis zur völligen usbildung der aus ihnen allmählig hervorgehenden Holz- und indensubstanz eintreten muss. Bringt man nämlich von den ıletzt angeführten Zahlen abermals 10 p. C. also $\frac{1}{8}$ von der ɔrher angeführten Quantität kohlensauren Kalkes in Abzug, so hält man die folgende Zusammensetzung:

	p. C.
Kalkerde	40,22
Magnesia	8,31
Phosphorsäure	32,73
Kohlensäure	14,32
Kieselerde	4,42
	100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt gewiss mit der durch die Analyse direct gefundenen so genau überein, dass an der Richtigkeit der hier aufgestellten Theorie wohl nicht gezweifelt werden kann; zu gleicher Zeit ergiebt sich jedoch auch aus der Vergleichung dieser Berechnungen mit den analytischen Resultaten, dass ausser dem kohlensauren Kalke auch eine gewisse Quantität von kohlensaurer Magnesia entweder von der sich bildenden Rinden- oder Holzsubstanz gebunden, oder wohl eher, wie wir gleich sehen werden, durch die Blüthenstengel in die Blüthentheile übergeführt wird, indem die Menge der Magnesia in den Blattstengeln und besonders in den Blättern selbst, wie dieselbe durch die Analyse selbst gefunden wurde, nicht ganz mit der oben berechneten Menge übereinstimmt; ersetzt man jedoch eine gewisse Quantität Magnesia durch eine entsprechende Menge Kalkerde, so wird die Uebereinstimmung der Analyse mit der Berechnung vollkommen. Die analytischen Resultate mit den durch Rechnung gefundenen verglichen, beweisen endlich noch, dass die Blätter eine besondere Anziehungskraft für die Kieselerde besitzen, welche, von allen Theilen der Pflanze, in den Blättern in der grössten Menge angehäuft ist; sie bilden gleichsam ein Reservoir für diese Substanz, welche in denselben ohne Zweifel mit der Jahreszeit, so wie überhaupt der procentische Aschengehalt, an Menge zunimmt, um endlich im Herbste, nach dem Absterben der Blätter, dem Boden, aus welchem sie herstammt, mit einem grossen Theile des durch die Wurzeln absorbirten kohlensauren und phosphorsauren Kalkes wiederum zugeführt zu werden.

Betrachten wir ferner die in Wasser auflöslichen Theile der Blattstengel- und Blätterasche, so sehen wir hier einen ganz neuen Körper auftreten, von welchem in dem Holze oder der Rinde keine Spur nachgewiesen werden konnte, nämlich die Schwefelsäure; es muss also zur Zeit, als diese Analysen vorgenommen wurden, d. h. zur Zeit der Blüthe, die ganze Quantität der Schwefelsäure von der Wurzel aus zwischen Rinde und Holz hindurchpassirt und in die jungen grünen Schösslinge übergegangen sein. Zu

gleicher Zeit sehen wir, dass in den Blattstengeln, abgesehen von der grössern absoluten Quantität an in Wasser auflöslichen Stoffen, auch eine grössere relative Menge an Chlorkalium als in dem Holze vorhanden ist. Fügt man nun den in Wasser löslichen Theilen des Holzes eine der in den Blattstengeln enthaltenen Menge Schwefelsäure entsprechende Quantität, nämlich 15,00 p. C. schwefelsauren Kali's, ausserdem 15,00 p. C. Chlorkalium, im Ganzen also 30 p. C. hinzu, so erhält man eine der bei Untersuchung der Blattstengel gefundenen genau entsprechende Zusammensetzung, nämlich:

	p. C.
Chlorkalium	36,81
Kali	41,42
Schwefelsäure	5,30
Kohlensäure	16,47
	100,00.

Hierzu 60 p. C. schwefelsaures Kali hinzuaddirt, findet man die Zusammensetzung der in Wasser auflöslichen Theile der Blätterasche:

	p. C.
Chlorkalium	23,01
Kali	46,16
Schwefelsäure	20,53
Kohlensäure	10,30
	100,00.

Werfen wir hier noch einen Blick auf die Verhältnisse der in Wasser löslichen Theile zu den in Wasser unlöslichen Substanzen in den so eben betrachteten Pflanzenaschen, so haben wir gesehen, dass in der Asche der saftreichen Theile zwischen Holz und Rinde diess Verhältniss = 4 : 6 ist und nach dem Innern des Holzes nach dem Marke zu in der Art sich verändert, dass die Menge der in Wasser unlöslichen Theile zunimmt und zwar um die Hälfte mehr von denselben aufgenommen und fixirt wird als von den in Wasser auflöslichen Theilen; die Analyse nämlich hat diess Verhältniss in dem eigentlichen Holze = 3 : 7 festgestellt, es muss also aus diesem Grund der Saft der obern Theile oder in den grünen Schösslingen der Pflanze an in Wasser auflöslichen Substanzen in der Asche zunehmen, wie wir dieses in der That bemerken, und zwar würde das angeführte Verhältniss sein = 9 : 11, indem von 3 Theilen des ursprünglichen Verhältnisses = 3 × (4 : 6) = 12 : 18 in dem

sich bildenden Holze beiderlei Substanzen in der Proportion = 3 : 7 gebunden werden, wenn nicht bei dem Fortschreiten des Saftes in die obern Theile der Pflanze noch anderweitige Veränderungen vor sich gingen. Zunächst absorbirt die sich bildende Rinde eine bedeutende Menge von kohlensaurem Kalke und zwar haben wir durch directe Analyse gefunden, dass die Quantität, welche auf diese Weise aus dem Safte des Holzes verschwindet, wenn derselbe allmählig in die Blattstengel übergeht, genau 30 p. C. der ganzen in Wasser unlöslichen Substanz der Asche des erstern beträgt, und auf der andern Seite geht ebenfalls aus der Vergleichung der Analysen hervor, dass die in Wasser auflöslichen Bestandtheile der Asche des Holzes von denen der Asche der Blattstengel dadurch sich unterscheiden, dass die Quantität der letztern noch um 15 p. C. Chlorkalium und 15 p. C. schwefelsaures Kali, also wiederum um 30 p. C. der ganzen in Wasser auflöslichen Masse der Asche des Holzes zugenommen hat. Bringt man also von dem oben angeführten Verhältnisse = 9 : 11 von den in Wasser unlöslichen Theilen 30 p. C. = $\frac{3}{10}$ in Abzug und fügt den in Wasser auflöslichen Theilen gleichfalls 30 p. C. = $\frac{3}{10}$ hinzu, so wird das Verhältniss dadurch auf 177 : 77, also genau = 6 : 4 gebracht, völlig übereinstimmend mit dem direct durch die Analyse gefundenen. Ferner wird nach den Resultaten der Analyse die Zusammensetzung der Asche der Blätter völlig in Uebereinstimmung gebracht mit derjenigen der Blattstengel, wenn man von den in Wasser unlöslichen Theilen der letztern 10 p. C. kohlensauren Kalk = $\frac{1}{10}$ der ganzen Quantität abzieht und dagegen den in Wasser auflöslichen Theilen 60 (= 4 × 15) p. C. schwefelsaures Kali = $\frac{6}{10}$ der ganzen Menge der in Wasser auflöslichen Verbindungen hinzufügt. Das durch directe Versuche gefundene Verhältniss der in Wasser auflöslichen zu dem der in Wasser unlöslichen Theile ergiebt sich als genau übereinstimmend mit dem durch die angeführte Berechnung erhaltenen, wenn das letztere durch die Zahl 4 dividirt wird, nämlich aus 6 : 4 (dem Verhältniss in den Blattstengeln) wird durch die angeführte Reduction $6 + \frac{6}{10} = 9{,}6 : 4 - \frac{1}{10} = 3{,}6$ oder 16 : 6 oder 4 × 4 : 6. Es ergiebt sich also mit grosser Klarheit aus diesen *Berechnungen* und aus den Analysen selbst, dass zunächst die *Asche der Blattstengel* durch einen grösseren Gehalt an Chlor-

kalium und von schwefelsaurem Kali, dagegen durch einen geringeren an kohlensaurem Kalke sich von der des Holzes unterscheidet, dass ferner das Verhältniss der in Wasser löslichen und unlöslichen Theile durch die schon mehrfach angeführten Reductionen unmittelbar aus den bei der Rinde und dem Holze durch Versuche gefundenen Proportionen sich ergiebt, dass ferner die Blätter eine ganz besondere Anziehungskraft, wie für die Kieselerde, so auch für das schwefelsaure Kali haben, wovon sie die vierfache Quantität von der in den Blattstengeln anwesenden Menge aufnehmen, und endlich dass die durch Rechnung gefundene Zahl für die in Wasser löslichen Theile bei den Blättern durch 4 dividirt werden muss, um mit dem unmittelbar durch die Analyse festgestellten Verhältnisse in Uebereinstimmung gebracht zu werden. Die Thatsache, dass in der Rinde so wenig als im Holze irgend eine Spur von Schwefelsäure aufgefunden werden konnte, beweist uns, dass zur Zeit, als diese vegetabilischen Substanzen untersucht wurden, also zur Zeit der Blüthe des Kastanienbaumes, bereits die ganze Quantität der Schwefelsäure in die neuen grünen Schösslinge übergegangen war, und dass nach dieser Zeit bis zur Reife der Früchte wahrscheinlich durchaus nichts mehr von dieser Substanz durch die Wurzeln aufgenommen und den obern Theilen der Pflanze zugeführt wird. Es ist bei allen hier mitgetheilten Analysen die Schwefelsäure, wir glauben mit gutem Grunde, als an Kali und nicht, wie es gewöhnlich zu geschehen pflegt, als mit Kalkerde verbunden in Rechnung gebracht worden, also so wie dieselbe bei der hier in Anwendung gebrachten analytischen Methode wirklich in dem Wasserauszuge der verkohlten Substanz aufgefunden worden ist; denn nur auf diese Weise erhält man die schon im Vorhergehenden angeführten einfachen Verhältnisse zwischen den in Wasser auflöslichen und unlöslichen Theilen der verschiedenen Aschen, wie dieselben mit der Einfachheit der Zahlenverhältnisse, welche wir bei genauer Beobachtung bei allen Naturerscheinungen auftreten sehen, in so schöner Uebereinstimmung sich zeigen. Ueberdiess dürfte es auch aus andern Gründen unwahrscheinlich sein, dass der schwefelsaure Kalk als solcher von den Wurzeln der Pflanze aufgenommen und mit den Säften den obern Theilen des hier betrachteten Organismus *zugeführt* würde.

Gehen wir nun weiter zu der Betrachtung der quantitativen Verhältnisse, in welchen die Mineralkörper in den Blüthenstengeln, den Blüthentheilen und in den Früchten auftreten, so sehen wir schon in der procentischen Zusammensetzung der ganzen Asche dieser vegetabilischen Substanzen eine grosse Uebereinstimmung, die besonders auffallend ist bei den ***Blüthenstengeln*** und den jungen grünen Früchten und in noch höherem Grade ersichtlich wird, wenn man die in Wasser auflöslichen, so wie die in Wasser unlöslichen Theile beide für sich auf 100 Theile berechnet. Bei einer Vergleichung mit den auf gleiche Weise berechneten Bestandtheilen der Holz- und Rindenasche ergiebt sich zunächst der Unterschied, dass unter den Bestandtheilen der zuerst genannten Substanzen die Schwefelsäure vorhanden ist, welche in den letzteren fehlt, dass die Menge des Chlorkaliums bedeutend abgenommen hat, dagegen eine weit grössere Quantität von phosphorsaurem Kalke auftritt, während die Menge des kohlensauren Kalkes in gleichem Grade sich vermindert, und endlich dass die Phosphorsäure auch im Wasserauszuge sich eingefunden hat und hier an Kali gebunden vorkommt. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Asche der Blüthen- und Fruchttheile von derjenigen, die wir bei den Blättern und Blattstengeln bemerkt haben, sind eben so sehr in die Augen fallend; die Menge des Chlorkaliums und der Schwefelsäure ist nämlich unter den mineralischen Bestandtheilen der letzteren weit bedeutender, die des phosphorsauren Kalkes dagegen geringer als in jenen, und eben so bildet das Vorkommen des phosphorsauren Kali's in den Früchten und Blüthen ein wesentliches und unterscheidendes Merkmal für diese dar, indem die Blätter und Blattstengel nicht die geringste Spur dieser Verbindung enthalten.

Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Asche der Blüthenstengel und derjenigen des Holzes lassen sich durch einfache Reductionen eben so wie bei den Blattstengeln aufheben. So wird die Uebereinstimmung bei den in Wasser unlöslichen Theilen hergestellt, wenn man von den bei dem Holze gefundenen Verhältnissen 50 p. C. in Abzug bringt und die zurückbleibenden 50 p. C. für sich auf 100 Theile berechnet; man *erhält nämlich* alsdann:

	p. C.
Kalkerde	36,10
Magnesia	10,48
Phosphorsäure	41,24
Kohlensäure	6,60
Kieselerde	5,58
	100,00.

Die direct durch die Analyse gefundene Zusammensetzung der Blüthenstengel und noch mehr der jungen grünen Früchte stimmt fast ganz genau überein mit den hier durch Rechnung erhaltenen Zahlen, jedoch mit dem Unterschiede, dass hier die Menge der Magnesia etwas grösser, die der Kalkerde etwas niedriger ist, als wie sie in Wirklichkeit nachgewiesen wurde; dieses beweist, wie schon oben angedeutet wurde, dass entweder in der Rinde eine gewisse Menge von Magnesia gleichzeitig mit der Kalkerde gebunden wird, oder die Quantität derselben bei der Analyse der Holzasche vielleicht etwas zu gross ausgefallen ist.

Bei den Blattstengeln sahen wir, dass diese eine grössere Menge von Chlorkalium als das Holz und zwar 15 p. C. der in Wasser auflöslichen Theile der Asche des letztern mehr aufnahmen; diese 15 p. C. müssen nun von den in die Blüthenstengel übergegangenen mineralischen Bestandtheilen in Abzug gebracht werden; ausserdem muss man an phosphorsaurem Kali ($\dot{P}\,\dot{K}a_2$) 25 p. C. und an schwefelsaurem Kali 15 p. C. der in Wasser auflöslichen Theile der Holzasche zufügen, um dieselbe in Uebereinstimmung mit den bei den Blüthen- und Fruchttheilen gefundenen Zahlenverhältnissen zu bringen. Die Zusammensetzung der in Wasser auflöslichen Theile wird sodann:

	p. C.
Chlorkalium	14,28
Kali	54,42
Phosphorsäure	8,66
Schwefelsäure	5,50
Kohlensäure	17,14
	100,00.

Das angeführte Verhältniss von 15 p. C. Chlorkalium, welches wir hier von den betreffenden Theilen der Holzasche in Abzug gebracht haben, steht, wie schon bemerkt wurde, in genauem Zusammenhange mit derjenigen Quantität, welche der Holzasche zugefügt werden musste, um dieselbe mit der Blattstengelasche in Uebereinstimmung zu bringen, und aus diesem Grunde ist *die Richtigkeit dieses* Verhältnisses sehr wahrscheinlich, je-

doch ist auf der andern Seite zu bemerken, dass die Uebereinstimmung der Berechnung mit den Resultaten der Analyse nicht ganz vollkommen ist, indem die Menge des Chlorkaliums gegen die des kohlensauren Kali's ein wenig zu überwiegend ausfällt, welche Abweichung vielleicht in einer nicht ganz und vollkommen zu verhindernden Vermischung der einen hier untersuchten vegetabilischen Substanz mit der andern ihren Grund haben mag. Dass jedoch die Menge des Chlorkaliums, welche hier abgezogen wird, in der Wirklichkeit der Quantität, die bei den Blattstengeln hinzugefügt werden muss, genau entspricht, scheint in der Natur der Sache begründet zu sein.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Asche der *jungen grünen Früchte* bemerkt man sogleich die vollkommene Uebereinstimmung bei den in Wasser unlöslichen Theilen mit derjenigen der Blüthenstengelasche; dieselbe Uebereinstimmung bemerkt man bei den in Wasser löslichen Theilen, nur dass die der Früchte eine etwas grössere Menge von Phosphorsäure oder phosphorsaurem Kali enthält, eine Erscheinung, welche in dem geringeren Gehalt der eigentlichen Blüthentheile, so wie in dem allmähligen Verschwinden dieser Substanz aus den Blüthenstielen bei deren Uebergang in Holz und Rinde und bei dem Fortschreiten der Fruchtbildung leicht ihre Erklärung findet. Was nun die Zusammensetzung der Asche der eigentlichen Blüthentheile, der *Blumenblätter, Staubfäden* und der *Kelchtheile* betrifft, so scheint sich aus der grossen Uebereinstimmung der Resultate dieser Analysen unter einander, so wie mit den bei der Untersuchung der Blüthenstengel und der jungen Früchte erhaltenen, ergeben zu haben, dass der Saft der Pflanzen bei seinem Uebergange von den Blüthenstengeln in die Blüthentheile und in die Früchte keine wesentlichen Veränderungen erleidet; indessen sind jedoch einige Unterschiede zu bemerken, in der Art nämlich, dass in den eigentlichen Blüthentheilen die Menge des in ihnen enthaltenen phosphorsauren Kalkes und phosphorsauren Kali's eine etwas geringere ist als die, welche wir in den Blüthenstengeln und den jungen Früchten beobachtet haben, und ausserdem, dass unter diesen 3 verschiedenen Theilen der Kastanienblüthen die Staubfäden mit einer entschieden grösseren Quantität sowohl von phosphorsaurem Kalke wie von phosphorsaurem Kali versehen sind, als die Blumenblätter und die Kelch-

theile. Endlich ist die Menge der hier vorhandenen Magnesia eine etwas bedeutendere als in den übrigen Theilen des Kastanienbaumes, wodurch ebenfalls die anscheinende Abnahme dieser Substanz in dem innern Theile der reifen Früchte erklärt wird.

Bleiben wir noch einige Augenblicke bei den Verhältnissen der in Wasser unlöslichen und auflöslichen Theile dieser Aschen stehen, wie wir dieselben durch die Analyse selbst gefunden haben, so sehen wir, dass dieses Verhältniss in den Blüthenstengeln ungefähr = 2 : 9 und in den jungen grünen Früchten = 2 : 7, im Mittel also = 2 : 8 ist, während es in den verschiedenen Theilen der Blüthen sogar = 3 : 8 wird. Oben haben wir gesehen, dass das bei dem Holze gefundene Verhältniss = 6 : 4 nach der Reduction in Folge der Zunahme an in Wasser unlöslichen Substanzen nach dem Innern des Holzes zu = 11 : 9 wird; hieraus ergiebt sich nun, wenn man die erforderliche Menge an kohlensaurem Kalke, nämlich 50 p. C., von den in Wasser unlöslichen Theilen und 15 p. C. Chlorkalium von den in Wasser auflöslichen Substanzen abzieht, dagegen 25 p. C. phosphorsaures Kali hinzuaddirt, das Verhältniss 55 : 112,5 oder sehr nahe = 4 : 8 wird. Um also diess durch die directe Analyse gefundene mittlere Verhältniss = 2 : 8 mit dem durch Rechnung erhaltenen in Uebereinstimmung zu bringen, muss man in dem letztern die Quantität der in Wasser auflöslichen Theile durch 2 dividiren, indem man dann ebenfalls das Verhältniss = 2 : 8 erhält. Es ergiebt sich also, dass hier die Menge der auflöslichen Substanzen vorherrschend geworden ist, wodurch die Abnahme derselben in den Blättern sich erklärt. Man sieht ferner sogleich, dass die Quantität des kohlensauren Kalkes, die bei dem Uebergang des Pflanzensaftes in die Blattstengel (= 30 p. C.) und in die Blüthenstengel (= 50 p. C.) zusammen 80 p. C. beträgt, genau derjenigen Quantität dieser Verbindung entspricht, welche oben von den unmittelbar durch die Analyse der Rindenasche gefundenen in Wasser unlöslichen Mineralkörpern in Abzug gebracht werden musste, um die Zusammensetzung der eigentlichen Holzasche und das Verhältniss der in Wasser unlöslichen und auflöslichen Theile = 6 : 4 zu erhalten.

Wir wenden uns nun schliesslich zu der Betrachtung der

Zusammensetzung der Asche der verschiedenen Theile von den *reifen Kastanienfrüchten,* wie directe Analysen solche ergeben haben, welche mit aller uns zu Gebote stehenden Genauigkeit und Sorgfalt ausgeführt worden sind. Wir wollen hier zunächst den Analysen, welche sich auf die vegetabilischen Substanzen desselben Standortes, von welchem alle bisher in Betracht gezogenen Pflanzenstoffe herrühren, nämlich der Weintraube bei Halle, beziehen, unsere Aufmerksamkeit widmen. Die reifen Früchte der Kastanien bestehen aus den inneren eigentlichen Kernen und der dieselben umgebenden grünen Schale; von beiden Theilen sind Analysen ausgeführt worden, deren Resultate hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung sowohl der ganzen Asche als der einzelnen in Wasser auflöslichen und unlöslichen Theile bereits oben S. 427 und 443 mit den Resultaten der übrigen Analysen übersichtlich zusammengestellt wurden. Um nun zunächst einen klaren Begriff zu erhalten von den Veränderungen der quantitativen Verhältnisse, welche die Mineralkörper bei ihrem Uebergange aus dem Blüthenstengel in die ganze Frucht, bei der allmähligen Verholzung der erstern und bei dem Reifen der letztern erleiden, muss man aus beiden Analysen das mittlere Resultat ausziehen, welches durch die folgenden Zahlen ausgedrückt wird, indem hier angenommen wird, dass die absolute Aschenmenge in der äusseren grünen Schale übereinstimmt mit der in dem eigentlichen Kerne der Frucht enthaltenen, welches der Wahrheit in der That ziemlich nahe kommen mag, weil die geringere vegetabilische Masse der äusseren Schale durch einen bedeutend höheren procentischen Aschengehalt derselben gleichsam ersetzt ist:

1. In Wasser unlösliche Theile.

	p. C.
Kalkerde	44,37
Magnesia	4,10
Phosphorsäure	35,74
Kohlensäure	13,94
Kieselerde	1,85
	100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	p. C.
Chlorkalium	11,23
Kali	58,58
Phosphorsäure	5,94
Schwefelsäure	1,31
Kohlensäure	22,94
	100,00.

Verhältniss zwischen den unlöslichen und auflöslichen Theilen.

	p. C.
In Wasser unlösliche Theile	17,89
in Wasser auflösliche Theile	72,11
	100,00.

Es unterschieden sich diese Verhältnisse von den in den üthenstengeln gefundenen durch eine grössere Menge einerits von kohlensaurem Kalk, andererseits von kohlensaurem li. Fügt man den in Wasser unlöslichen Theilen der Blüenstengel 20 p. C. kohlensauren Kalk oder $\frac{1}{5}$ der ganzen Sume dieser Theile hinzu, so erhält man eine den betreffenden heilen in den Früchten völlig entsprechende Zusammensetzung:

	p. C.
Kalkerde	43,20
Magnesia	4,78
Phosphorsäure	35,61
Kohlensäure	13,81
Kieselerde	2,60
	100,00.

Ferner erhält man nach der Addition von 20 p. C. kohlenurem Kali zu den in Wasser auflöslichen Bestandtheilen der che der Blüthenstengel die folgende Zusammensetzung:

	p. C.
Chlorkalium	9,15
Kali	59,76
Phosphorsäure	6,20
Schwefelsäure	2,99
Kohlensäure	21,90
	100,00.

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den direct durch e Analyse gefundenen ist einleuchtend; der etwas geringere lorkaliumgehalt ist daraus erklärlich, dass derselbe in den üthenstengeln, wie schon oben vermuthet wurde, bei der Analyse hrscheinlich etwas zu niedrig bestimmt worden ist; legt man n Gehalt, wie er durch Berechnung aus dem Holze gefunden

wurde, nämlich 14,79 p. C., zum Grunde, so erhält man hier 12,32 p. C., eine Zahl, welche sowohl mit dem bei Untersuchung der hier betrachteten Früchte von der Weintraube, als auch bei Analyse der weiter unten einer näheren Erörterung unterworfenen Kastanienfrüchte von der Kreuzhorst bei Magdeburg gefundenen Gehalte an dieser Substanz nahe übereinkommt.

Was nun die Vertheilung der angeführten Substanzen in dem *eigentlichen Kerne* der Frucht und in der *äussern grünen Schale* anbetrifft, so tritt für die in Wasser unlöslichen Theile das einfache Verhältniss ein, dass die 20 p. C. kohlensaurer Kalk, welche den Bestandtheilen des Blüthenstengels hinzugefügt werden mussten, um die mittlere Zusammensetzung der Asche der Frucht zu erhalten, einzig und allein der äussern grünen Schale zu Gute kommt, während keine Spur davon in die wirkliche Kernsubstanz der Frucht hinüberzutreten scheint. Bringt man nämlich von den oben mitgetheilten mittleren Resultaten der directen Analyse einmal 20 p. C. kohlensauren Kalk in Abzug und fügt auf der andern Seite zu denselben Verhältnissen 20 p. C. hinzu und berechnet beide auf 100 Theile, so erhält man die folgenden Zahlen:

	1. Die innere Kernsubstanz.	*2. Die äussere Schale.*
	p. C.	p. C.
Kalkerde	41,46	46,31
Magnesia	5,13	3,42
Phosphorsäure	44,67	29,78
Kohlensäure	6,43	18,95
Kieselerde	2,31	1,54
	100,00	100,00.

Der einzige Unterschied von den in der Wirklichkeit gefundenen Resultaten besteht darin, dass hier ein geringer Theil des Kalkes durch Magnesia und umgekehrt vertreten ist, und dass ferner der Analyse nach der grösste Theil der Kieselerde in der grünen Schale sich befindet, während diese Substanz in den innern Kernen der Früchte fast ganz verschwunden ist.

Bei den in Wasser auflöslichen Theilen ist, wie man aus der Vergleichung der aus beiden Analysen gezogenen mittleren Resultate mit den in den einzelnen Analysen direct gefundenen Zahlen sieht, die Vertheilung der Mineralkörper nicht so einfach, wie bei den in Wasser unlöslichen Verbindungen. Gehen wir

von den mittleren Zahlenwerthen für die ganze Frucht aus und untersuchen zunächst die Verhältnisse, welche herauskommen, wenn man auf der einen Seite 20 p. C. kohlensaures Kali abzieht und auf der andern dieselben hinzuaddirt:

	1. Innere Kernsubstanz.	*2. Aeussere Schale.*
	p. C.	p. C.
Chlorkalium	14,03	9,36
Kali	56,19	60,17
Phosphorsäure	7,43	4,95
Schwefelsäure	1,64	1,09
Kohlensäure	20,71	24,43
	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung ist jetzt von der Art, dass durch eine einfache Umsetzung das in Wirklichkeit bestehende Verhältniss sich ergiebt; man braucht nur das phosphorsaure Kali aus der einen Zusammenstellung zu entfernen und der anderen hinzuzufügen und dafür 10 p. C. Chlorkalium von der letztern abzuziehen und der erstern zuzulegen. Die Menge dieses phosphorsauren Kali's beträgt 11,5 p. C., ohne Zweifel, weil die Bestimmung desselben ein etwas zu hohes Resultat gegeben hat; jedenfalls wird dieselbe in der Wirklichkeit nur 10 p. C. betragen, und diese werden in den hier untersuchten Früchten durch 10 p. C. Chlorkalium ersetzt. Wenn wir nun die betreffenden Umsetzungen wirklich vornehmen, so erhalten wir aus obigen Berechnungen eine mit den Resultaten der Analyse völlig übereinstimmende Zusammensetzung:

	Innere Kernsubstanz.	*Aeussere Schale.*
	p. C.	p. C.
Chlorkalium	4,03	19,36
Kali	61,78	55,12
Phosphorsäure	11,84	—
Schwefelsäure	1,64	1,09
Kohlensäure	20,71	24,43
	100,00	100,00.

Als mittleres Resultat der Analysen der beiden Haupttheile der Kastanienfrüchte von der Kreuzhorst bei Magdeburg hat sich ergeben:

1. In Wasser unlösliche Theile.

	p. C.
Kalkerde	44,77
Magnesia	2,68
Phosphorsäure	37,42
Kohlensäure	13,79
Kieselerde	1,34
	100,00.

2. In Wasser auflösliche Theile.

	p. C.
Chlorkalium	13,92
Kali	56,78
Phosphorsäure	5,73
Schwefelsäure	1,40
Kohlensäure	22,17
	100,00.

3. Verhältniss zwischen den löslichen und unlöslichen Theilen.

	p. C.
In Wasser unlösliche Theile	20,51
in Wasser auflösliche Theile	79,49
	100,00.

Von den in Wasser unlöslichen Theilen dieser Mittelwerthe auf der einen Seite 20 p. C. kohlensaurer Kalk abgezogen, auf der andern Seite dieselbe Quantität zu denselben Theilen hinzugefügt, erhält man die folgende, sehr nahe mit den Resultaten der directen Analysen übereinstimmende Zusammensetzung:

	1. Innere Kernsubstanz. p. C.	*2. Aeussere Schale.* p. C.
Kalkerde	41,97	46,63
Magnesia	3,36	2,23
Phosphorsäure	46,78	31,18
Kohlensäure	6,24	18,84
Kieselerde	1,65	1,12
	100,00	100,00.

Wird mit den in Wasser auflöslichen Theilen eine ähnliche Berechnung vorgenommen, so dass 20 p. C. kohlensaures Kali abgezogen und hinzuaddirt werden, so ergeben sich die folgenden Zahlenwerthe:

1. Innere Kernsubstanz. Aeussere Schale.

	p. C.	p. C.
Chlorkalium	17,40	11,60
Kali	53,94	58,67
Phosphorsäure	7,16	4,76
Schwefelsäure	1,75	1,17
Kohlensäure	19,75	23,80
	100,00	100,00.

Aus der Vergleichung dieser Berechnungen mit den wirklichen Resultaten der Analyse ergiebt sich, dass man in diesen Berechungen noch ferner 10 p. C. phosphorsaures Kali und 10 p. C. Chlorkalium, zusammen also 20 p. C. von den hier berechneten Bestandtheilen der grüne Schale abziehen und denjenigen der innern Kerne hinzufügen muss, um die wirklich gefundene Zusammensetzung zu erhalten:

1. Innere Kernsubstanz. 2. Aeussere Schale.

	p. C.	p. C.
Chlorkalium	22,83	2,00
Kali	49,32	66,79
Phosphorsäure	9,93	—
Schwefelsäure	1,46	1,46
Kohlensäure	16,46	29,75
	100,00	100,00

Bei den so eben angestellten Betrachtungen über die Zusammensetzung der Asche der Blüthen und Fruchttheile des Kastanienbaumes und bei deren Ableitung aus den durch die Analyse in der Holz- und Rindenasche gefundenen Verhältnissen wurde der leichteren Uebersicht und Berechnung wegen angenommen, dass das phosphorsaure Kali als solches schon fertig gebildet in jene Theile eingetreten sei, indem dasselbe in beträchtlicher Quantität schon fertig gebildet in den Blüthenstengeln gefunden wurde und der *procentische* Gehalt an dieser Substanz in den Früchten selbst sich erklären liess, ohne dass es nöthig war, bei deren Entwickelung eine fernere Bildung dieser chemischen Verbindung anzunehmen. Anders verhält es sich jedoch mit der *absoluten* Menge des in jenen Theilen enthaltenen phosphorsauren Kali's; die trockne wasserfreie Masse eines ziemlich grossen Blüthenstengels betrug z. B. nur 1,0150 Grm., während der innere Kern einer einzigen reifen Frucht beim Trocknen 5,537 Grm. hinterliess; wenn also auch auf den grösseren Aschengehalt in den Blüthenstengeln die erforderliche

Rücksicht genommen wird, so reicht dennoch die ganze Quantität des in ihnen enthaltenen phosphorsauren Kali's bei weitem nicht aus zur vollkommenen Entwickelung einer einzigen Frucht an diesem Blüthenstengel. Da nun zur Zeit der Blüthe weder in dem Holze oder der Rinde noch in den Blättern nur die geringste Spur dieser Verbindung vorhanden war und es keineswegs wahrscheinlich ist, dass vor oder nach diesem Zeitpuncte in dem Safte des Holzes dieselbe gegenwärtig sei, so ist nicht anzunehmen, dass das in den Fruchttheilen vorhandene phosphorsaure Kali schon *fertig gebildet* durch die Wurzeln aus dem Erdboden sollte aufgenommen werden, sondern man muss nothwendig die Gegenwart desselben aus einer gegenseitigen Einwirkung des phosphorsauren Kalkes und des kohlensauren Kali's oder aus einer Ueberführung der Phosphorsäure vom Kalke auf das Kali erklären, welche Umsetzung, nach den hier mitgetheilten Beobachtungen, in den Blüthenstengeln bereits zur Zeit der Blüthe stattfindet und während der Entwickelung der Frucht in den Zellen derselben in Verbindung mit der Bildung der in ihnen enthaltenen organischen Substanzen ihren weiteren Fortgang zu haben scheint. Nimmt man nun an, dass eine der in den Blüthenstengeln mit Kali in Verbindung gefundenen Menge entsprechende Quantität Phosphorsäure aus dem phosphorsauren Kalke des Holzes herrührt, so muss man, nachdem diese Ueberführung stattgefunden hat, um die Zusammensetzung der Holzasche mit derjenigen der Blüthenstengel übereinstimmend zu machen, von der ganzen Holzasche noch 40 p. C. kohlensaure Kalkerde und 5 p. C. Chlorkalium in Abzug bringen, dahingegen 40 p. C. kohlensaures Kali und 5 p. C. schwefelsaures Kali hinzufügen, und man erhält dann die folgenden Verhältnisse:

	p. C.
Kalkerde	5,06
Magnesia	3,63
Kali	48,06
Chlorkalium	7,50
Phosphorsäure	12,91
Kohlensäure	18,23
Schwefelsäure	2,30
Kieselerde	2,31
	100,00.

Wir haben oben gesehen, dass man von den in Wasser *unlöslichen* Bestandtheilen der Holzasche 50 p. C. kohlensauren

Kalk in Abzug zu bringen habe, um die Uebereinstimmung mit den entsprechenden Theilen der Blüthenstengelasche vollkommen zu machen; diese 50 p. C. entsprechen nun in der ganzen Holzasche (nach dem Verhältniss von 11 : 9; s. oben) nahe 30 p. C. oder genauer 27,5 p. C., die, von den so eben angeführten 40 p. C. abgezogen, 12,5 p. C. liefern, welche wiederum, auf die in Wasser unlöslichen Theile für sich berechnet, nahe 20 oder genauer 22,5 p. C. geben; ferner haben wir ebenfalls oben gesehen, dass die Asche der reifen Früchte in ihren in Wasser unlöslichen Bestandtheilen sich von derjenigen der Blüthenstengel oder der ganz kleinen unreifen Früchte durch 20 p. C. kohlensauren Kalk unterscheidet, die jenen wiederum zugefügt werden müssen und in der äussern grünen Schale der Kastanienfrucht ihren Sitz haben; nun entspricht endlich der Kalkgehalt in jenen 12,5 p. C. kohlensauren Kalkes fast genau der Phosphorsäuremenge, welche bei dem Uebergange des Pflanzensaftes aus dem jungen Holze in die Blüthenstengel von dem Kalke auf das Kali übertragen wird, so dass hieraus mit Klarheit sich ergiebt, dass von der sich bildenden Rinde aus dem in die Blüthenstengel übergehenden Pflanzensafte nur c. 30 p. C. der ganzen Holzasche an kohlensaurem Kalke gebunden werden und dass diese bereits in dem Holzsafte schon als kohlensaurer oder pflanzensaurer Kalk vorhanden waren, während die übrige Quantität an kohlensaurem Kalke, welche sich erst durch Umsetzung des phosphorsauren Kalkes und des kohlensauren Kali's bildet, auch sofort nach der Bildung in die sich entwickelnden Früchte übergeht und dort einzig und allein in der äussern grünen Schale sich anhäuft. Man sieht also, dass die Asche der Blüthen- und Fruchttheile, wenn man zunächst absieht von dem Hinzutreten des schwefelsauren Kali's und dem geringeren Gehalte an Chlorkalium, nach der Absorption von kohlensaurem Kalke durch die Rinde sich von derjenigen des Holzes nur durch einen Mehrgehalt an kohlensaurem Kali unterscheidet; dieser Mehrgehalt an der angeführten Substanz ist keineswegs, wie man bei einem flüchtigen Blick vermuthen könnte, durch eine verstärkte Aufnahme derselben durch die Wurzeln des Baumes zu einer bestimmten Jahreszeit, wie zur Zeit der Fruchtentwickelung, bedingt und beruht keineswegs auf einer wesentlichen Veränderung *der Zusammensetzung* des zwischen Holz und Rinde auf-

steigenden Pflanzensaftes während dieser Periode des vegetabilischen Lebens, sondern erklärt sich ganz einfach aus dem Verhalten des Saftes bei seinem Uebergange in die verschiedenen Theile der Pflanze; einmal wird schon die Menge der auflöslichen Theile durch die Bildung der Holzsubstanz selbst wesentlich vermehrt, wodurch das Verhältniss zu den in Wasser unlöslichen Stoffen = 9 : 11 wird, welches Verhältniss sodann durch die Bildung der Rinde auf der einen Seite (für die Blattstengel und Blätter) 7,7 : 9 und auf der andern (für die Blüthen- und Fruchttheile) 5,5 : 9 wird; da nun, wie wir ebenfalls schon mehrfach bemerkt haben, die Asche der Blattstengel und der Blätter durch einen grösseren Gehalt an Chlorkalium und besonders schwefelsaurem Kali sich auszeichnet vor dem Holze sowohl als den Blüthen- und Fruchttheilen, so hat natürlich bei dem Uebergange des Pflanzensaftes in die Blattstengel und die Blätter eine bedeutende Quantität kohlensaures Kali gleichsam frei werden müssen, welcher Umstand den Mehrgehalt der Blüthen- und Fruchttheile an dieser Substanz vollkommen und ungezwungen erklärt.

Vergleichung der in den verschiedenen Theilen des Kastanienbaumes enthaltenen Aschenmenge und des Vegetationswassers.

In dem Folgenden haben wir die Aschenprocente und die in den einzelnen hier untersuchten Pflanzentheilen enthaltenen Mengen an Vegetationswasser und trockner Substanz übersichtlich in Zahlen zusammengestellt, welche durch directe Versuche sich ergaben, mit der einzigen Ausnahme, dass die Asche der Rinde auf 80 p. C. der in dem Wasser unlöslichen Substanzen reducirt wurde, während der übrige Theil der direct gefundenen Aschenmenge als *Asche des Bastes* oder des zwischen Rinde und Holz befindlichen Pflanzensaftes in Rechnung gebracht wurde. Die unmittelbar gefundene Aschenmenge betrug bei der Rinde = 7,85 p. C., und da in der Rinde das Verhältniss der in Wasser auflöslichen zu den unlöslichen Substanzen = 1 : 8 sich ergab, = 0,872 : 6,978, so sind 80 p. C. der letztern = 5,582 p. C. der eigentliche Aschengehalt der Rinde in 100 Theilen der getrockneten Substanz, und für die Asche des Bastes bleiben dann 2,268 p. C. übrig.

Name der vegetabilischen Substanz.	Trockne Substanz.	Vegetationswasser.	Aschenprocente in 100 Theilen trockner Substanz.	Verhältnisse, die Asche des Bastes 2,27 = 1 gesetzt.
1. Holz	51,55 p. C.	48,45 p. C.	1,05 p. C.	0,46 = ½
2. Bast	45,02 „	54,98 „	2,27 „	1,00 = 1
3. Rinde	—	—	5,58 „	2,45 = 2½
4. Blattstengel	15,96 „	84,04 „	13,87 „	6,11 = 6
5. Blätter	24,59 „	75,41 „	9,08 „	4,00 = 4
6. Blüthenstengel	14,71 „	85,21 „	11,36 „	5,00 = 5
7. Kelchtheile	16,84 „	83,16 „	6,65 „	2,93 = 3
8. Staubfäden	16,40 „	83,60 „	6,56 „	2,90 = 3
9. Blumenblätter	13,55 „	86,67 „	6,10 „	2,68 = 3
10. Unreife Früchte	18,99 „	81,01 „	4,39 „	1,93 = 2
11. Reife Früchte				
a. Kernsubstanz				
No. 1.	47,12 „	52,88 „	3,36 „	1,48 = 1½
No. 2.	50,33 „	49,67 „	2,26 „	—
b. Grüne Schale				
No. 1.	17,30 „	82,70 „	7,29 „	3,25 = 3¼
No. 2.	18,88 „	81,12 „	4,53 „	—
c. Braune Schale				
No. 1.	36,00 „	64,00 „	2,20 „	0,97 = 1
No. 2.	39,09 „	60,91 „	1,70 „	—

In der folgenden Tabelle sind in der ersten Reihe die Aschenprocente auf 100 Theile der frischen vegetabilischen Substanz berechnet enthalten, in der zweiten diejenigen, welche in 100 Theilen des Vegetationswassers würden enthalten sein, wenn man annähme, dass die ganze Quantität von Mineralkörpern in diesem Wasser in einem aufgelösten Zustande sich befände und mittelst desselben von einem Theile der Pflanze zum andern geführt würde. Die dritte Reihe giebt die gegenseitigen Verhältnisse der in 100 Theilen dieses Wassers aufgelösten unorganischen Substanzen für die einzelnen Pflanzentheile an; die in derselben enthaltenen Zahlen zeigen gleichsam den Grad der Concentration der Auflösung in diesen verschiedenen Pflanzentheilen und zugleich, in welchem Verhältnisse dieselbe zu- oder abnimmt bei dem Uebergange des Pflanzensaftes von einem Organ in das andere.

Name der vegetabilischen Substanz.	Aschengehalt in 100 Th. d. frischen Substanz.	Asche, in 100 Th. Wasser aufgelöst.	Asche des Holzes = 1 gesetzt.
1. Holz	0,541 p. C.	1,12 p. C.	1
2. Bast	1,022 „	1,86 „	2
3. Blattstengel	2,119 „	2,52 „	2½
4. Blätter	2,229 „	2,95 „	3
5. Blüthenstengel	1,671 „	1,96 „	2
6. Kelchtheile	1,116 „	1,34 „	1½
7. Staubfäden	1,076 „	1,29 „	1⅓
8. Blumenblätter	0,827 „	0,95 „	1
9. Unreife Früchte	0,838 „	1,03 „	1
10. Reife Früchte			
a. Kernsubstanz	1,583 „	2,99 „	3
b. Grüne Schale	1,261 „	1,52 „	1½
c. Braune Schale	0,792 „	1,24 „	1½

Um die Veränderungen zu zeigen, welche die absoluten Mengen der in Wasser unlöslichen und auflöslichen Theile der Aschen bei ihrem Uebergange von einem Organ der Pflanze in das andere erleiden, haben wir in dem Folgenden diese Verhältnisse, wie sie die Analyse sowohl in 100 Theilen der trocknen Substanz, als auch, wenn man alle Mineralkörper in 100 Theilen des Vegetationswassers aufgelöst denkt, ergeben hat, zusammengestellt.

Name der vegetabilischen Substanz.	In 100 Theilen der trocknen Substanz.		Verhältniss der in Wasser löslichen zu den unlöslichen Theilen.	In 100 Th. d. Vegetationswassers aufgelöst.	
	In Wasser auflösliche Theile.	In Wasser unlösliche Theile.		In Wasser auflösliche Theile.	In Wasser unlösliche Theile.
1. Holz	0,307	0,743	3 : 7	0,327	0,793
2. Bast	0,884	1,384	4 : 6	0,726	1,134
3. Rinde	—	5,580	—	—	—
4. Blattstengel	8,228	5,642	6 : 4	1,497	1,023
5. Blätter	3,611	5,469	4 : 6	1,173	1,777
6. Blüthenstengel	9,220	2,140	9 : 2	1,591	0,369
7. Kelchtheile	4,835	1,815	8 : 3	0,974	0,366
8. Staubfäden	4,735	1,825	8 : 3	0,931	0,359
9. Blumenblätter	4,404	1,696	8 : 3	0,686	0,264
10. Unreife Früchte	3,410	0,980	7 : 2	0,801	0,229
11. Reife Früchte					
a. Kernsubstanz					
No. 1.	2,649	0,711	7 : 2	2,358	0,632
No. 2.	1,741	0,519	7 : 2	—	—
b. Grüne Schale					
No. 1.	6,224	1,066	12 : 2	1,298	0,222
No. 2.	3,713	0,817	9 : 2	—	—
c. Braune Schale					
No. 1.	1,549	0,651	7 : 3	0,873	0,367
No. 2.	1,197	0,503	—	—	—

Endlich haben wir in der folgenden Tabelle die Verhältnisse zusammengestellt, welche sich ergeben, wenn man die in Wasser auflöslichen und unlöslichen Procente der in dem zwischen Bast und Holz enthaltenen Pflanzensafte gefundenen Asche als Einheit annimmt, sowohl für 100 Theile der trocknen Substanz als auch für 100 Theile des Vegetationswassers berechnet.

Name der vegetabilischen Substanz.	Für 100 Theile der trocknen Substanz.		Für 100 Theile des Vegetationswassers.	
	Auflösl. Theile 0,884 = 1.	Unlösl. Theile 1,384 = 1.	Auflösl. Theile 0,726 = 1.	Unlösl. Theile 1,134 = 1.
1. Holz	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
2. Bast	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$
3. Rinde	—	$\frac{1}{4}$	—	—
4. Blattstengel	$9\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	2	1
5. Blätter	4	$\frac{1}{4}$	$1\frac{3}{4}$	$1\frac{1}{3}$
6. Blüthenstengel	$10\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$2\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
7. Kelchtheile	$5\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
8. Staubfäden	$5\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
9. Blumenblätter	5	$1\frac{1}{4}$	1	$\frac{1}{4}$
10. Unreife Früchte	4	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{3}$
11. Reife Früchte				
a. Kernsubstanz No. 1.	3	$\frac{1}{3}$	$3\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
b. Grüne Schale	7	$\frac{3}{4}$	$1\frac{3}{4}$	$\frac{1}{3}$
c. Braune Schale	$1\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$

Aus den in diesen Tabellen verzeichneten Zahlenverhältnissen, so wie namentlich aus den oben in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen und Betrachtungen ergeben sich eine Reihe von Schlussfolgerungen, welche über einen wichtigen und interessanten Theil der Pflanzenphysiologie einiges Licht zu verbreiten scheinen und die wir als Resultate dieser Untersuchung hier schliesslich in kurzer Uebersicht mittheilen wollen.

Resultate dieser Untersuchungen.

1) Die vorliegenden Untersuchungen beweisen auf's Bestimmteste, dass die bisher fast allgemein angewandte Methode der Analyse eine wesentliche Veränderung erleiden muss; bei der unmittelbaren Einäscherung der vegetabilischen Substanz bei starker Glühhitze wird nämlich eine bedeutende Menge der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalke entfernt, die freie Kieselsäure geht mit den Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen ein, ein Theil der Phosphorsäure kann sich reduciren und verflüchtigen, die Verbindungen der Phosphorsäure mit Kali und Kalk erleiden wahrscheinlich gegenseitige Veränderungen und die gegenseitigen Mengenverhältnisse beider Verbindungen sind durch die Analyse selbst nicht aufzufinden; endlich geht ohne Zweifel bei Anwendung einer hohen Temperatur ein nicht unbedeutender Theil des an Kohlensäure oder an Chlor gebundenen Alkali's verloren. Alle diese Uebelstände werden vollständig vermieden bei Anwendu

ler hier eingeschlagenen Methode, wo die Verkohlung der vegetabilischen Substanz bei möglichst geringer, nicht bis zur Glühhitze sich erhebender Temperatur vorgenommen und die Analyse des Wasserauszuges der verkohlten Masse getrennt von derjenigen des Säureauszuges vorgenommen wurde. Die Resultate der mitgetheilten Analysen beweisen die grosse Genauigkeit, welche bei Anwendung dieser analytischen Methode erreicht werden kann.

2) Die schon früher bekannte Thatsache wird bestätigt, dass an den Bäumen im Allgemeinen die Menge des kohlensauren Kalkes in der Rinde und dem Holze besonders vorherrschend ist, in den jungen grünen Schösslingen geringer wird und in den Früchten fast ganz verschwindet, wogegen in den letzteren das kohlensaure Kali eine weit grössere Bedeutung gewinnt, als diess in der Rinde und im Holze der Fall war. Auch sehen wir diese Untersuchungen mit der Erfahrung im Ganzen übereinstimmen, dass die Phosphorsäure in den Blüthenstengeln und besonders in den eigentlichen Kernen der Früchte in grösster Quantität sich anhäuft, wohingegen, in diesem Falle wenigstens, die Schwefelsäure und die Kieselerde in den Blättern auf auffallende Weise vorherrschend wird.

3) Es ergiebt sich ferner aus den hier mitgetheilten Analysen, dass die Sauerstoffmengen, welche den in den verschiedenen Theilen der Pflanze enthaltenen und an Kohlensäure gebundenen Basen entsprechen, wenn sie unmittelbar aus den Resultaten der Analyse berechnet werden, auf keinerlei Weise eine Uebereinstimmung mit einander zeigen; dagegen tritt diese Uebereinstimmung und das einfache Verhältniss, in welchem die Sauerstoffmengen der Basen in den verschiedenen Theilen der Pflanze zu einander stehen, auf eine schöne und deutliche Weise hervor, wenn man alle übrigen Verbindungen und Bestandtheile, ausser den kohlensauren Salzen, von den verschiedenen Aschen in Abzug bringt, die an Kohlensäure gebundenen Basen für sich auf 100 Theile berechnet und sodann das denselben entsprechende Sauerstoffverhältniss berücksichtigt. Es wird sodann dieses Verhältniss bei der Asche der Rinde fast ganz genau = 27 (oder nachdem die gleich unten angeführte Reduction vorgenommen worden ist = 24), in dem Holze und den Blättern = 24, in den Blattstengeln und der braunen Schale der reifen Früchte = 21 und *in allen übrigen hier untersuchten* Pflanzentheilen = 18, also

entsprechend der einfachen arithmetischen Progression = 9 : 8 : 7 : 6. Es ist also ausgemacht, dass, wenigstens bei den baumartigen und strauchartigen Gewächsen, ein solches einfaches Verhältniss in den Sauerstoffmengen der an Kohlensäure gebundenen Basen in den verschiedenen Theilen der Pflanze besteht, und die aus den Resultaten der früher ausgeführten Analysen des Holzes, der Rinde und der Früchte anderer baumartiger Pflanzen scheinen im Ganzen mit den hier gefundenen Zahlen übereinzustimmen, obgleich die betreffenden Berechnungen auszuführen bisher grösstentheils unterlassen wurde und deswegen eine genauere Vergleichung noch nicht vorgenommen werden kann. Aehnliche einfache Verhältnisse existiren ohne Zweifel auch bei den Kräutern und den Gräsern, wie denn in den von Fresenius und Will ausgeführten Analysen der Asche verschiedener Tabakssorten die betreffende Sauerstoffmenge so ziemlich der Zahl 24 sich nähert und also in diesem Falle mit dem in den Blättern des Kastanienbaumes gefundenen Verhältnisse übereinstimmen würde.

4) Es ist durchaus nothwendig, die in Wasser auflöslichen und die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der Asche, beide für sich getrennt auf 100 Theile zu berechnen, wenn irgend eine Vergleichung der Zusammensetzung verschiedener Aschen vorgenommen werden soll und man über die Veränderungen, welche die Zusammensetzung der mineralischen Bestandtheile bei ihrem Uebergange von einem Organ der Pflanze in das andere erleidet, zu einem klaren Verständnisse gelangen will. Wenn man, wie es bisher in Folge der allgemein befolgten analytischen Methode stets geschehen ist, nur die procentische Zusammensetzung der ganzen Asche mittheilt, so lassen sich kaum nur im Allgemeinen durch Vergleichung die Unterschiede in den einzelnen Pflanzentheilen feststellen; wie denn z. B. aus den obigen Analysen bei dieser Art von Berechnung sich ergeben würde, dass der Phosphorsäuregehalt in den Blättern des Kastanienbaumes vor allen andern Theilen dieser Pflanze der bedeutendste wäre, eine Erscheinung, die bei der procentischen Berechnung der löslichen und unlöslichen Theile für sich aufhört räthselhaft zu sein, indem man dann bemerkt, dass der Phosphorsäuregehalt in den Früchten vor demjenigen in den Blättern bedeutend vorherrscht, weil bei den erstern die Menge der in Wasser auflöslichen Theile,

in deren Zusammensetzung die Phosphorsäure ebenfalls eingeht, die der unlöslichen Theile bedeutend überwiegt, während in den Blättern gerade das Umgekehrte der Fall ist. Bei Ausführung der angedeuteten Rechnung verschwinden alle scheinbaren Anomalien, und die Veränderungen in der Zusammensetzung der einen oder andern Asche treten klar und deutlich hervor.

5) Die Verhältnisse zwischen den in Wasser auflöslichen und unlöslichen Theilen der Asche sind in allen Theilen der Pflanze sehr einfach; in dem zwischen Holz und Rinde circulirenden Safte ist dieses Verhältniss = 4 : 6, in dem jungen neugebildeten Holze = 3 : 7, in den Blattstengeln = 6 : 4, in den Blättern wiederum = 4 : 6, in den Blüthenstengeln = 2 : 9, in den Kelchtheilen, Staubfäden und Blumenblättern = 3 : 8, in den unreifen jungen Früchten und den innern Kernen der reifen Früchte = 2 : 7, in der äussern grünen Schale = 2 : 9.

6) Die Zusammensetzung der Asche der Rinde wird mit derjenigen der Holzasche völlig übereinstimmend, wenn man von den in Wasser unlöslichen Theilen der ersteren 80 p. C. kohlensauren Kalk in Abzug bringt und die übrigen Mengen wiederum auf 100 Theile berechnet. Es ergiebt sich daraus, dass die Rinde bei ihrer Bildung zunächst nur den kohlensauren Kalk aus dem Pflanzensafte absorbirt und die reine Asche der jungen Rinde einzig und allein aus dieser Verbindung besteht; von der so reducirten ganzen Rindenasche bleiben 30 p. C. übrig, welche man als aufgelöst ansehen muss in dem Safte, welcher die Zellen der jungen Rinde und des Bastes durchdringt und zwischen der Rinde und dem Holze aufsteigt und in welchem das Verhältniss der in Wasser unlöslichen zu den auflöslichen Theilen = 4 : 6 ist, während es in dem jungen Holze selbst = 3 : 7 gefunden wurde, woraus hervorgeht, dass auf der einen Seite bei der Bildung des Holzes das relative Verhältniss der in Wasser auflöslichen Theile der Asche vermehrt wird, indem von dem Holze eine grössere Quantität von unlöslichen als von auflöslichen Stoffen gebunden wird, während auf der andern Seite bei der Bildung der Rinde die Menge des kohlensauren Kalkes in dem Pflanzensafte vermindert und dadurch die relative Quantität des phosphorsauren Kalkes vergrössert wird, wie wir dieses in der That in den obern Theilen der Pflanze auftreten sehen.

7) Bei dem Uebergange des Pflanzensaftes aus dem jungen

Holze in die neuen grünen Schösslinge theilen sich nun die Mineralkörper auf eine interessante und einfache Weise. Zunächst bemerken wir bei dem Uebergange des Pflanzensaftes in die Blattstengel, dass die in Wasser unlöslichen Theile der Holzasche von der in der Blattstengelasche vorhandenen einfach durch eine um 30 p. C. grössere Menge an kohlensaurem Kalke unterschieden sind; die unlöslichen Theile der Holzasche, nach Abzug von 30 Theilen kohlensauren Kalkes auf 100 Theile berechnet, geben ganz genau die durch directe Analyse gefundene Zusammensetzung der betreffenden Theile in der Blattstengelasche. Die unlöslichen Theile der Asche der jungen Blätter sind von denjenigen der Blattstengelasche nur dadurch unterschieden, dass von der letztern abermals eine bestimmte Quantität, nämlich 10 p. C., kohlensaurer Kalk in Abzug gebracht werden muss, um die Uebereinstimmung vollkommen zu machen. Ferner ergiebt sich aus der Vergleichung der mitgetheilten analytischen Resultate, dass die Kieselerde, welche freilich in allen hier untersuchten Pflanzentheilen nicht in bedeutender Menge vorhanden ist, dennoch ganz deutlich aus dem Safte des Holzes oder Splintes sich durch die Blattstengel nach den Blättern hinzieht, während die Menge dieser Substanz in den Blüthenstengeln, Blüthen- und Fruchttheilen merklich abnimmt.

Die in Wasser auflöslichen Theile der Blätter- und Blattstengelasche lassen sich eben so leicht aus den in der Holzasche enthaltenen ableiten; indem man zu den letztern 15 p. C. Chlorkalium und 15 p. C. schwefelsaures Kali hinzufügt, erhält man die procentische Zusammensetzung der in Wasser auflöslichen Theile der Blattstengelasche, und, zu den letztern wiederum 60 p. C. schwefelsaures Kali hinzuaddirt, ganz genau die entsprechenden Bestandtheile in der Blätterasche. Auffallend ist in der letztern die sehr bedeutende Menge der Schwefelsäure; sie beträgt nämlich in den in Wasser auflöslichen Theilen genau 20 p. C. und in der ganzen Asche der Blätter genau 8 p. C., während die Menge derselben in allen übrigen Theilen der jungen grünen Triebe ungleich geringer ist; ja weder in der Asche des Holzes noch in derjenigen der Rinde war auch nur die allergeringste Spur derselben zu entdecken, so dass hierdurch entschieden als *Thatsache* sich herausstellt, dass die ganze Quantität des schwefelsauren Kali's, welche seit dem Herbste des vorigen Jahres aus

dem Boden durch die Wurzeln der Pflanze aufgenommen und in die verschiedenen Theile der Pflanze übergeführt wurde, zu der Zeit, als diese Untersuchung angestellt wurde, also im Frühjahr, nachdem die Blätter und Blüthen so eben sich entfaltet hatten, bereits in die obersten grünen Theile des Baumes übergegangen war und dort ganz besonders in den Blättern sich angesammelt hatte.

8) Der Uebergang des Pflanzensaftes aus dem Holze in die Blüthenstengel ist hinsichtlich seiner mineralischen Bestandtheile mit eben so einfachen Umänderungen verbunden, als wie bei den Blattstengeln und Blättern bereits angeführt wurde. Die in Wasser unlöslichen Theile der Asche werden in beiden Pflanzentheilen wiederum übereinstimmend, wenn man aus der Asche des Holzes einfach nur 50 p. C. kohlensauren Kalk, der durch Bildung der Rinde dem Pflanzensafte entzogen wird, in Abzug bringt und die übrig bleibenden 50 p. C. auf 100 Theile berechnet; die in Wasser auflöslichen werden eben so durch Abzug der 15 p. C. Chlorkalium, welche bei der Blattstengelasche hinzugefügt werden mussten, so wie durch Hinzufügung von 25 p. C. phosphorsaurem Kali und 15 p. C. schwefelsaurem Kali mit den in der Holzasche gefundenen völlig in Uebereinstimmung gebracht. Wir sehen hier in den Blüthenstengeln unter den in Wasser auflöslichen Aschenbestandtheilen zum ersten Male die Phosphorsäure auftreten, welche hier an Kali gebunden ist, dagegen in dem Holze, der Rinde, den Blattstengeln und Blättern dieselbe einzig und allein an Kalk gebunden sich zeigt und in dem Wasserauszuge der Asche dieser letztern Theile keine Spur davon nachgewiesen werden konnte. Dieses phosphorsaure Kali kann jedoch aus den in der Abhandlung angedeuteten Gründen nicht als solches schon fertig gebildet von den Wurzeln der Pflanze aufgenommen und in die Blüthentheile übergegangen sein, sondern es muss bei dem Uebergange des Pflanzensaftes aus dem Holze in diese Theile eine gegenseitige Umsetzung des phosphorsauren Kalkes und kohlensauren Kali's stattgefunden haben und zwar in der Art, dass circa 12 p. C. phosphorsaurer Kalk mit der entsprechenden Quantität des kohlensauren Kali's sich zersetzen; der dadurch gebildete kohlensaure Kalk scheint nicht, wie der schon vorhandene, von der jungen Rinde absorbirt zu werden, sondern *sofort und vollständig* in die Früchte überzugehen, wo er zur

Zeit der Reife sich einzig und allein in der äussern grünen Schale angesammelt hat. Gleichzeitig mit dieser Umsetzung werden von der Rinde circa 30 p. C. der ganzen Asche an kohlensaurem Kalke absorbirt; man muss daher im Ganzen 40 p. C. abziehen, wofür eine gleiche Quantität kohlensauren Kali's, welches bei dem Uebergange des Pflanzensaftes in die Blattstengel und Blätter frei zu werden scheint, in die Constitution der Asche der Blüthen- und Fruchttheile wiederum eingeht.

Die Blüthentheile, wie die Kelchtheile, Staubfäden und Blumenblätter zeigen im Ganzen nur geringe Abweichungen von der Zusammensetzung der Blüthenstengel, nur dass die Magnesia in denselben die Kalkerde zum Theil vertritt und die phosphorsauren Verbindungen im Ganzen ein wenig an Menge abgenommen haben; jedoch steht hinsichtlich der letzteren Theile die Asche der Staubfäden, welche von den Blüthentheilen die grösste Quantität an Phosphorsäure zeigt, in einem fast ganz genauen Einklange mit den Blüthenstengeln. Der einzige wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Quantität der in Wasser auflöslichen Theile gegen die der in Wasser unlöslichen Substanzen abgenommen hat und dass diese Pflanzentheile darin der Zusammensetzung der Blattstengel und Blätter sich nähern.

9) Hinsichtlich der Zusammensetzung der Asche der jungen grünen Früchte bemerkt man sogleich die vollkommene Uebereinstimmung bei den in Wasser unlöslichen Theilen mit derjenigen der Blüthenstengelasche; dieselbe Uebereinstimmung bemerkt man bei den in Wasser löslichen Theilen, nur dass die der Früchte eine etwas grössere Menge von phosphorsaurem Kali enthält, eine Erscheinung, welche in dem geringeren Gehalt der eigentlichen Blüthentheile, so wie in dem allmähligen Verschwinden dieser Substanz aus den Blüthenstielen bei deren Uebergang in Holz und Rinde und bei dem Fortschreiten der Fruchtbildung leicht ihre Erklärung findet.

10) Berechnet man aus den für die Zusammensetzung der Asche der innern Kerne und der grünen Schale der reifen Früchte gefundenen Zahlen die mittleren Resultate, so bemerkt man, dass die Uebereinstimmung derselben mit derjenigen der Blüthenstengelasche vollkommen wird, wenn man zu den in *Wasser unlöslichen* Theilen der letztern 20 p. C. kohlensauren *Kalk und* zu den auflöslichen Stoffen 20 p. C. kohlensaures Kali

hinzufügt. — Was nun endlich die Vertheilung der angeführten Substanzen in dem eigentlichen Kerne der Frucht und in der äussern grünen Schale betrifft, so tritt für die in Wasser unlöslichen Theile das einfache Verhältniss ein, dass die 20 p. C. kohlensauren Kalkes, welche den Bestandtheilen des Blüthenstengels hinzugefügt werden mussten, um die mittlere Zusammensetzung der Asche der Frucht zu erhalten, einzig und allein der äussern grünen Schale zu Gute kommen, während keine Spur davon in die wirkliche Kernsubstanz der Frucht übergeht. Ganz dasselbe ist auch bei den in Wasser auflöslichen Theilen mit den angeführten 20 p. C. an kohlensaurem Kali der Fall, wofür jedoch die ganze Menge des phosphorsauren Kali's aus den Blüthenstengeln einzig und allein in die Kernsubstanz sich hineinzieht und keine Spur davon in der äussern Schale der Kastanienfrüchte aufzufinden ist.

11) Die obigen Untersuchungen beweisen, dass vor allen andern Mineralstoffen das schwefelsaure Kali das Bestreben hat, in den äussersten Theilen der Pflanze, namentlich in den Blättern, sich anzusammeln, und dass dieses bereits im Frühjahre, zur Zeit der Blüthe, vollständig geschehen ist, indem zu dieser Zeit der Saft des Holzes und der Rinde keine Spur von Schwefelsäure enthält und nach dieser Zeit nur in geringem Maasse noch ferner den Blättern, Blüthen- und Fruchttheilen diese Substanz zuführen mag. Ausser dieser Veränderung, welche mit der Entwickelung der Blätter und Blüthen in dem Safte des Holzes und der Rinde vor sich gegangen zu sein scheint, ist es nicht nothwendig, irgend eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Holzsaftes zu andern Jahreszeiten anzunehmen, indem die Abweichungen in den Aschenbestandtheilen der Blätter, Blüthen und Früchte auch ohne eine solche Annahme vollständig und ungezwungen sich erklären lassen.

12) Es ist ferner bekannt, dass man die Anhäufung von Phosphor und selbst auch von Schwefel in den Pflanzen in eine nahe Beziehung gestellt hat zu der Bildung der stickstoffhaltigen oder Proteïnverbindungen, so dass diese bei ihrer Entstehung die Fähigkeit haben sollten, aus den phosphorsauren und schwefelsauren Salzen den Phosphor und Schwefel abzuscheiden und in ihre chemische Constitution aufzunehmen, und dass daher ein Theil oder die ganze Menge der in der Asche einer vegetabilischen Substanz

enthaltenen Phosphorsäure und Schwefelsäure erst bei der Einäscherung in diesen oxydirten Zustand überginge, im lebenden Zustand jedoch mit jenen organischen Körpern als Phosphor und Schwefel verbunden wäre. Die hier mitgetheilten Untersuchungen scheinen nicht ganz diese Ansicht zu unterstützen; die Menge des in der Blätterasche des Kastanienbaumes gefundenen schwefelsauren Kali's ist zu auffallend gross, um nur im geringsten den Gedanken an ein Vorhandensein des Schwefels als solchen in der lebenden Pflanze aufkommen zu lassen; und ebenfalls ist die hier gefundene Quantität der Phosphorsäure, wenn man die ganze Asche zusammen betrachtet, sogar grösser als in irgend einem andern Theile dieser Pflanze, und die ganze Menge dieser Säure ist hier an Kalk, nicht an Kali, wie in den Blüthen- und Fruchttheilen zum Theil der Fall ist, gebunden. In den Blüthen- und Fruchttheilen nämlich ist sowohl phosphorsaurer Kalk als auch phosphorsaures Kali vorhanden; wenn man nun z. B. vermuthen wollte, dass das phosphorsaure Kali, welches diesen Theilen der Pflanze eigenthümlich ist, zu dem Vorhandensein der stickstoffhaltigen Substanzen in den Früchten in einer directen Beziehung stehe, und dass der in dieser Verbindung enthaltene Phosphor im lebenden Zustande der Pflanze als solcher nicht oxydirt zugegen sei, so kann man nicht wohl einsehen, warum die Phosphorsäure, welche sich bei der Verbrennung der vegetabilischen Substanz gebildet hätte, nicht eben so gut mit dem Kalke, welcher gleichfalls, wenn auch nur in geringer Menge, an Kohlensäure gebunden neben dem phosphorsauren Kalke in allen Aschen noch vorhanden ist, als mit dem Kali in Verbindung getreten wäre. Was aber ganz besonders gegen die obige Ansicht spricht, ist, dass schon in den Blüthenstengeln zur Zeit der Blüthe eine ziemlich bedeutende Quantität dieser Verbindung vorhanden war, und dass also demzufolge auch schon in den Blüthenstengeln die Menge jener Proteïnverbindungen eine unverhältnissmässig grosse müsste gewesen sein; denn nehmen wir z. B. in einem mässig entwickelten Blüthenstengel 1,000 Grm. an trockner wasserfreier Substanz an, so sind zufolge der obigen Untersuchungen in demselben 11,36 p. C. Asche und 0,686 p. C. an Kali gebundene Phosphorsäure enthalten, woraus der Phosphorgehalt berechnet 0,307 p. C. beträgt; da nun, nach Mulder, in dem Albumin, Fibrin u. s. w. c. 0,33 p. C. Phosphor enthalten sind,

so müsste also beinahe die ganze Menge der trocknen vegetabilischen Substanz in den Blüthenstengeln aus solchen Proteïnverbindungen bestehen; die in den Blüthenstengeln vorhandene Schwefelsäure würde eher jener Annahme entsprechen, da der Schwefelgehalt, auf gleiche Weise berechnet, in der trocknen Substanz nur 0,132 p. C. betragen würde. Endlich haben wir hier auch die Aschenbestandtheile zweier verschiedener Kastanienfrüchte von verschiedenen Localitäten untersucht und gefunden, dass bei der einen gerade eine üppigere Entwickelung der vegetabilischen Substanz mit einem geringeren absoluten Aschengehalte und also auch mit einer geringeren absoluten Menge von phosphorsaurem Kali in Verbindung steht, welches nach der obigen Ansicht nicht erklärt werden könnte. Dennoch lässt sich wohl kaum bezweifeln, dass diese an Kali gebundene Phosphorsäuremenge in irgend einer indirecten Beziehung stehe mit der Entwickelung der vegetabilischen Substanz in den Blüthen- und Fruchttheilen, da aus den hier mitgetheilten Beobachtungen mit Entschiedenheit hervorgeht, dass die angeführte Verbindung in keinem anderen Theile der Pflanze auch nur in der geringsten Spur vorkommt, und es würde jedesfalls ein klares Licht auf diesen Theil der Pflanzenphysiologie geworfen haben, wenn bei der hier ausgeführten Untersuchung der mineralischen Bestandtheile, wie sie in den verschiedenen Organen der Pflanze vertheilt sind, zu gleicher Zeit auf die vegetabilischen Substanzen qualitativ und quantitativ hätte Rücksicht genommen werden können.

13) Aus der Vergleichung der Asche der einzelnen Theile des Kastanienbaumes, und besonders der auf ganz verschiedenen Localitäten gewachsenen Früchte, ergiebt sich, dass, wo irgend eine gegenseitige Vertretung der Basen bemerkt wird, diese nur den Kalk und die Magnesia und auch hier nur innerhalb sehr enger Grenzen betrifft, dass aber nirgends von irgend einer Vertretung dieser alkalischen Erden durch das Kali selbst die Rede sein kann. Von den fixen Alkalien ist das Kali hier in allen Theilen der Pflanze einzig und allein vorhanden und kaum eine Spur von Natron irgendwo nachzuweisen gewesen, obgleich der Natur der Localitäten nach, von welchen diese Pflanzentheile herrührten, eine bedeutende Menge von Chlornatrium und selbst wohl von kohlensaurem Natron in dem Boden vorhanden sein musste und also den Wurzeln der Pflanze dargeboten werden

konnte. Dieses Resultat scheint ebenfalls, wie bereits andere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht haben, dafür zu sprechen, dass man von dem Liebig'schen Laboratorium aus dem Natron für die Ernährung der eigentlichen Landpflanzen und der Vertretung des Kali's durch dasselbe wohl eine zu grosse Bedeutung zugeschrieben habe.

14) Endlich bemerkt man bei Vergleichung der analytischen Resultate von den Aschen der Früchte von zweierlei verschiedenen Localitäten eine höchst auffallende Erscheinung. Während nämlich alle qualitativen und quantitativen Verhältnisse fast ganz genau in Uebereinstimmung gefunden wurden, besteht der einzige Unterschied darin, dass bei der einen Frucht fast die ganze Quantität des in der Asche vorhandenen Chlorkaliums einzig dem innern Theile, dem eigentlichen Kerne angehört, während bei der Frucht von der andern Localität gerade das umgekehrte Verhalten sich zeigt und die ganze Menge derselben Substanz in den äussern Theil, in die grüne Schale der reifen Frucht übergegangen ist; eine Erscheinung, deren Erklärung wir durchaus bis jetzt nicht zu geben vermögen.

15) Die procentischen Aschenbestimmungen der einzelnen Theile des Kastanienbaumes beweisen, dass die Menge der mineralischen Theile in den oberen grünen Schösslingen des Baumes gegen die in dem Holze enthaltenen sehr bedeutend zunimmt. Wenn man diese Aschenprocente der bei reichlich 100° getrockneten vegetabilischen Substanzen unter einander vergleicht und die in dem Safte zwischen Holz und Rinde auf die oben angegebene Weise aus den Resultaten der Analyse der letztern gefundenen 2,27 p. C. als Einheit setzt, indem die Bestandtheile dieses Saftes gerade unmittelbar in die grünen Triebe sich ergiessen, so erhält man für die einzelnen hier untersuchten Pflanzentheile des auf einer und derselben Localität gewachsenen Kastanienbaumes die folgenden einfachen Zahlen: für das Holz $\frac{1}{2}$, die Rinde $2\frac{1}{2}$, die Blattstengel 6, die Blätter 4, die Blüthenstengel 5, die Blüthentheile 3, die jungen grünen Früchte 2, die inneren Kerne der reifen Früchte $1\frac{1}{2}$ und die äusseren Schalen derselben $3\frac{1}{4}$. Nimmt man jedoch auf den Wassergehalt der lebenden vegetabilischen Substanz Rücksicht und berechnet den Gehalt der mineralischen Bestandtheile nicht auf 100 Theile der trocknen Substanz, sondern auf 100 Theile des

mit derselben im lebenden Zustande verbundenen Vegetationswassers, so werden diese Zahlen kleiner und die Abweichungen unbedeutender, indem die oberen grünen Theile der Pflanze immer weit reicher an Vegetationswasser sind, als die verholzten Theile.

16) Die Aschenprocente in den Fruchttheilen bieten hier in den von uns untersuchten Früchten von zwei verschiedenen Localitäten auffallende Verschiedenheiten dar; die eine Frucht ist von einem steinigten Porphyrterrain, das aber reich war an allen zur Pflanzenernährung dienenden auflöslichen Mineralkörpern, die andere von einem feuchten Wiesen-Waldgrunde; auf dem letzteren waren die ganzen Bäume und so auch die Früchte besonders stark und üppig entwickelt und von gesundem Aussehen, auf dem erstern dagegen die Früchte wie die Bäume weit kleiner und die Stacheln an der grünen Schale weit fester und zäher, als bei den letztern der Fall war. Dagegen war in allen Theilen der auf nassem Boden gewachsenen Frucht neben einer grösseren Menge von vegetabilischer Substanz und einer grössern Quantität von Vegetationswasser ein geringerer Gehalt an Asche vorhanden. Dennoch sind die gegenseitigen Verhältnisse der Aschenprocente in verschiedenen Theilen der verschiedenen Früchte dieselben geblieben, denn während der Aschengehalt bei der einen Frucht in dem inneren Kerne = 3,36, in der äusseren grünen Schale = 7,29 und in der braunen Schale der Kerne = 2,20 p. C. war, war derselbe bei der andern Frucht in denselben Theilen = 2,26; 4,53 und 1,70 p. C., Zahlen, welche unter einander fast in demselben relativen Verhältnisse stehen, wie die so eben angeführten.

LV.

Ueber Proteïn.

Von

G. J. Mulder.

(Scheikundige Onderzoekingen, IV, S. 195).

(Im Auszuge.)

Vergangenes Jahr äusserte ich, der Schwefel und der Phosphor könne in dem Eiweiss, dem Caseïn u. s. w. in einer organischen Gruppe enthalten sein, die ihrerseits mit Proteïn verbunden ist. Diese Aeusserung kann jetzt für bestätigt angesehen werden. Proteïn vereinigt sich mit verschiedenen Quantitäten:

$$S\,N\,H_2 \text{ und } P\,N\,H_2$$

und die Producte dieser Vereinigung sind Eiweiss, Haare u. s. w. Proteïn verbindet sich ferner auch mit Sauerstoff und bildet eine neue organische Gruppe, die ebenfalls mit

$$S\,N\,H_2 \text{ und } P\,N\,H_2$$

verbunden eine Classe von Körpern liefert, die den vorhergehenden nahe verwandt sind.

Alle früher angestellten Versuche bestätigen, dass Sulfamid und Phosphamid in Verbindung mit einer einzigen organischen Gruppe die Körper bilden, die bis jetzt eiweisshaltige Körper genannt wurden. Das Proteïn selbst, d. h. die schwefelfreie organische Gruppe, kann nur als empirischer Ausdruck abgehandelt werden. Die Verschiedenheit desselben von dem früheren Proteïn erklärt sich durch das Austreten von Stickstoff und Wasserstoff, wenn man einen eiweisshaltigen Körper entschwefelt; früher glaubte ich, dass bei diesem Processe nur Schwefel und Phosphor austräten.

Eiweiss entschwefeln heisst demnach, das darin vorkommende $S\,N\,H_2$ zersetzen; dasselbe geschieht unter Bildung von Wasserelementen, wodurch sich aus $2\,(S\,N\,H_2 + H\,O)$, $2\,N\,H_3$, welche entweichen, und $S_2\,O_2$ bilden, welche letztere sich in grösserer oder geringerer Quantität mit dem Proteïn verbindet.

Das Entphosphorn des Eiweisses geht auf ähnliche Weise *vor sich*; $P\,N\,H_2$ giebt mit $H\,O$ zuerst $N\,H_3$ und $P\,O$, das sich mit

dem zur sogenannten Entschwefelung angewendeten Kali verbindet.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass über die Frage, ob schwefelfreies Protein existirt, keine Rede mehr sein kann, da die Menge der S_2 O_2, die mit dem aus verschiedenen Quellen erhaltenen Protein verbunden war, vermehrt und verringert, selbst auf ein Minimum zurückgeführt werden kann.

Entschwefelung des Fibrins.

Es ist als ausgemacht zu betrachten, dass eiweisshaltige Körper unter dem Einflusse warmer Kalilösung und wenn dieselbe einige Zeit lang der atmosphärischen Luft ausgesetzt wurde, vermittelst Essigsäure einen flockigen Niederschlag erzeugt, der, auf Silberblech mit Kali erhitzt, keinen Fleck von Schwefelsilber giebt und welcher, mit concentrirter Kalilösung gekocht, durch zugesetztes essigsaures Bleioxyd keine Färbung von Schwefelblei zeigt. Durch Verbrennen mit Salpeter giebt aber dieser Niederschlag Schwefelsäure, deren Menge, je nach der verschiedenen Bereitung derselben Stoffe und der Anwendung verschiedener eiweisshaltiger Substanzen, verschieden ist.

Ich suchte zuerst die Schwefelsäuremenge zu bestimmen, welche man aus Fibrin erhält; zu diesem Zwecke mengte ich die Substanz in einem Silbertiegel mit reinem Aetznatron, benetzte die Masse mit ein wenig Wasser und liess nach dem Durchweichen die Masse bei gelinder Wärme abdampfen und darauf verbrennen, bis alle Wasserstoffentwickelung aufgehört hatte; ich setzte dann salpetersaures Kali hinzu, bis Alles floss, liess erkalten und löste die erkaltete Masse in mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser auf. Die Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum gefällt und aus dem entstandenen schwefelsauren Baryt die Menge des Schwefels berechnet. Ich erhielt auf diese Weise *aus dem Fibrin 1,2 p. C. Schwefel.*

Als Fibrin in einer Kalilösung so lange erwärmt wurde, bis die Lösung die stärkste Schwefelreaction mit essigsaurem Bleioxyd zeigte, und man die Flüssigkeit einige Tage lang der Luft aussetzte, bis die Schwefelreaction verschwunden war, wurde ein Theil der Flüssigkeit mit Essigsäure, ein anderer mit Oxalsäure und ein dritter mit Phosphorsäure niedergeschlagen; diese Niederschläge, die auf dem Silberbleche nicht die geringste Re-

action zeigten, gaben beim Verbrennen mit Natron und salpetersaurem Kali eine Menge schwefelsauren Baryts, dessen Schwefelgehalt im Mittel 0,72 p. C. entsprach. Das Fibrin verliert also beim Behandeln mit Kali ungefähr die Hälfte des Schwefels und enthält die andere Hälfte desselben in einer Form, in welcher es auf Silber und Blei nicht reagirt.

Schwefelung des Fibrins.

Um zu versuchen, ob ich nicht in die organische Gruppe mehr Schwefel als 0,72 p. C. bringen könnte und ob vielleicht diese Quantität bis zu der ursprünglichen, im Fibrin enthaltenen Menge, d. h. bis zu 1,2 p. C. zu erhöhen sei, leitete ich in einen Theil der Flüssigkeiten des vorigen Versuches, aus denen mit Säuren ein Theil des Schwefels niedergeschlagen worden war, schweflige Säure, bis alles Fällbare der organischen Substanz niedergeschlagen worden war; der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Alkohol ausgezogen. Eine andere Menge Fibrin wurde auf gleiche Weise mit Kalilauge behandelt, mit dem Unterschiede jedoch, dass unmittelbar schweflige Säure in die Flüssigkeit geleitet wurde, während sie sich durch essigsaures Bleioxyd dunkelschwarz färbte; die Schwefelreaction wurde natürlich durch die schweflige Säure sogleich hinweggenommen. Der mit Essigsäure erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen und, wie oben angegeben wurde, behandelt.

Nach der ersteren Methode ist die Menge des Schwefels erhöht zu 1,16 p. C., welche die ursprüngliche Menge ist, die in dem Fibrin vorkommt, und nach der zweiten Methode zu 1,49 p. C. erhöht, welche Menge beinahe der des Eiweisses gleichkommt.

Da die Vermehrung der Menge 0,72 p. C. zu 1,49 p. C. unter Umständen stattfand, unter welchen $S_2 O_2$ entsteht (es ist nämlich K S in der Flüssigkeit; wird durch dieselbe S O_3 geleitet, so entsteht:

$$2 K S + S O_2 = 2 K O + 3 S_2 O_2),$$

so ist diese Erhöhung nur der unterschwefligen Säure zuzuschreiben. Erinnern wir uns ferner, dass in den oben erwähnten Flüssigkeiten ursprünglich K S vorhanden war, das sich durch den Sauerstoff der Luft in $S_2 O_2$ verwandelte, so müssen wir nicht nur die Erhöhung des Schwefelgehaltes zu 1,49 p. C.,

sondern auch die in dem Niederschlage vorkommenden 0,72 p. C. der $S_2 O_2$ zuschreiben. — Die ursprüngliche Form, in der der Schwefel in dem Fibrin vorkommt, hat mit der, welche nach der Behandlung mit Kali entstanden, nichts gemein; die erstere bildet mit Silber und Blei Schwefelmetalle, der letzteren gehen diese Eigenschaften ab.

Entschwefelung des Eiweisses.

Es war genau zu erforschen, ob bei der Behandlung des Eiweisses mit Kali die Quantität Schwefel, die in der organischen Gruppe nach der Fällung mit Essigsäure übrig bleibt in einer Form, in welcher sie nicht auf Silber und Blei reagirt, der ursprünglichen Menge gleich kommt, oder mehr oder minder beträgt. Früher hatte ich in 100 Th. Eiweiss aus einem Eiweiss-Kupfersalze 1,38 — 1,13 — 1,38 p. C. Schwefel gefunden. Durch Schmelzen mit Natron und salpetersaurem Kali erhielt ich 1,67 p. C. S, aus ferneren Versuchen geht aber hervor, dass *Protein aus Eiweiss, nur mit Kali bereitet, 1,6 p. C. S enthält.*

Eiweiss wurde in Kalilösung auf die oben angegebene Weise gelöst, zu gleicher Zeit aber eine kleine Menge Phosphor zugesetzt, dass stets ein wenig Phosphor ungelöst blieb; nachdem die Flüssigkeit vier Stunden lang im Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt worden war, wurde sie warm filtrirt und mit Essigsäure niedergeschlagen. Der Niederschlag gab dieselbe Menge Schwefel, die das ohne Phosphor behandelte Protein gegeben hatte.

Als eine gleiche Lösung von Eiweiss in Kalilauge mit Eisenchlorür im Ueberschusse versetzt und darauf Kalilösung zugesetzt wurde, um alles Eisen auszuscheiden, bildete sich eine beträchtliche Menge von Schwefeleisen; der aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Essigsäure erhaltene Niederschlag zeigte auf Silberblech die Schwefelreaction und enthielt 1,87 p. C. S.

Eine gleiche Lösung von Eiweiss in Kali wurde ferner mit überschüssiger Mennige versetzt und umgeschüttelt. Die vom entstandenen Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, die durch Zusatz von etwas Essigsäure und abermaliges Filtriren von aufgelöstem Schwefelblei befreit wurde, gab mit Essigsäure einen Nieder-

schlag, der auf Silber keine Reaction zeigte und 1,48 p. C. S enthielt. — Auf gleiche Weise mit braunem Bleihyperoxyd behandeltes Eiweiss gab einen Niederschlag, der 1,29 p. C. S enthielt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Protein aus Eiweiss nur bei der Behandlung mit Kali dieselbe Schwefelmenge = 1,6 p. C., in einer Form aber, die sich durch Silber und Blei nicht entdecken liess, behält; durch desoxydirende Substanzen, wie Phosphor, bleibt diese Menge unverändert, durch sauerstoffabgebende Substanzen wird sie vermindert.

Schwefelung des Eiweises.

Eiweiss wurde nach der bei der Schwefelung des Fibrins angegebenen Methode behandelt, der Niederschlag enthielt 1,55 p. C. S, d. h. eine Menge, die man auch ohne Anwendung von schwefliger Säure erhalten haben würde; S O_2 erhöht daher, indem sie auf das K S einwirkt und S_2 O_2 erzeugt, den Schwefelgehalt des Eiweissniederschlages nicht. — Ferner wurde das Weisse von 10 Eiern in Kalilauge von $\frac{1}{200}$ mit 1 Grm. Schwefelblumen gelöst, im Wasserbade digerirt und dann 4 Wochen der Luft ausgesetzt, bis alle Reaction auf Bleisalz verschwunden war. Der mit Essigsäure erzeugte Niederschlag enthielt 1,811 p. C. S. Eiweiss, auf gleiche Weise, nur mit dem Unterschiede, 2 Grm. Schwefel anzuwenden, behandelt, gab einen Niederschlag, der 2,00 p. C. S enthielt. — 2 Grm. Protein aus Eiweiss, das 1,57 p. C. S gegeben hatte, wurden in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit 0,5 Na O, S_2 O_2 versetzt und mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag enthielt 1,77 p. C. S. Die Frage, in welcher Form dieser Schwefel in dem Eiweiss enthalten sei, ist schwer zu beantworten, es scheint am wahrscheinlichsten, dass der Schwefel als solcher in Essigsäure durch das Protein aufgelöst ist; deshalb war es nicht möglich, die Quantität des auf Silber und Blei nicht reagirenden Schwefels über 1,6 p. C. zu erhöhen. Es entsteht nun die Frage, ob die bis zu 1,29 p. C. verringerte Schwefelmenge wieder auf 1,6 p. C. erhöht werden kann; ist diess der Fall, so geschieht es vielleicht unter Verhältnissen, worunter nur S_2 O_2 entstehen kann, wo*durch dann* einiges Licht über die Natur dieser Schwefelverbin*dung verbreitet* würde; die Antwort könnte nur erhalten werden,

indem man Eiweissprotein, das 1,29 auf Silbersalz nicht reagirenden Schwefel enthält, in Kali löst und mit Essigsäure fällt, oder solches Protein bei gewöhnlicher Temperatur in Soda oder Kali löst und etwas unterschwefligsaures Natron zusetzt. Diese Versuche lassen vermuthen, dass aller in dem Protein enthaltene Schwefel, der nicht auf Silber reagirt, als $S_2 O_2$ zu betrachten ist.

Halten wir nun mit Recht die Schwefelmenge des Eiweissproteïns für veränderlich, so wird es deutlich, dass bei der Proteïnbereitung eine gewisse Schwefelverbindung ausgetreten und eine andere aufgenommen worden ist; es ist bewiesen, dass die neu eingetretene Schwefelverbindung eine Sauerstoffverbindung und zwar wahrscheinlich $S_2 O_2$ sein müsse. Da der Schwefelgehalt des Eiweissproteïns zwischen 1,6 und 1,3 variirt, so muss in letzterem Falle ein Körper beigemengt sein, der entweder kein $S_2 O_2$ oder nur wenig davon enthält; wir werden Gelegenheit haben, sogleich noch andere derartige Stoffe kennen zu lernen. Wenn wir den im Eiweissprotein in Form von $S_2 O_2$ vorkommenden Schwefel zu dieser Säure berechnen, so haben wir in 100 Theilen:

	Maximum.	Minimum.
$S_2 O_2$ =	2,40	1,95.

Ich erwähne noch, dass das Proteïnchlorit, das gut bereitet wurde, Schwefel enthält, der auf Silber- und Bleisalze nicht reagirt, während eine Verbindung von $Cl O_3$ mit Eiweiss diese Reaction deutlich zeigt. Proteïnchlorit enthält 76,5 p. C. Protein, das beim Verbrennen mit Natron und salpetersaurem Kali 1,22 p. C oder in 100 Th. Protein 1,6 p. C. S liefert. Chlor ist, da es alles Eiweiss in Chlorprotein verwandelt, ein sogenanntes Entschwefelungsmittel für Protein und ausserdem sehr geeignet, um die Formen, unter denen der auf Silber reagirende und der darauf nicht reagirende Schwefel im Eiweiss und Proteïnchlorit vorkommt, näher zu untersuchen. Durch Chlor verliert also Eiweiss keinen Schwefel, sondern dasselbe geht nur in eine Form, in $S_2 O_2$ über.

Entphosphorn des Eiweisses und des Fibrins.

Der Phosphor, der in Verbindung mit Eiweiss und Fibrin vorkommt, kann leicht durch Auflösen in warmer Kalilauge und

Niederschlagen mit Essigsäure entfernt werden, der Niederschlag enthält keine Spur Phosphor. Eben so kann der Niederschlag keinen Phosphor aufnehmen, wie aus einem weiter oben angeführten Versuche hervorgeht.

Zusammensetzung des Eiweissproteïns.

Die Zusammensetzung des Niederschlages aus Eiweiss, welchen man erhält, wenn Eiweiss in der Wärme in Kalilösung gelöst und die Auflösung so lange der Luft ausgesetzt wird, bis alle Schwefelreaction verschwunden ist, und daraus mit Essigsäure fällt, kann nur dann richtig erkannt werden, wenn man 1) den darin vorkommenden Schwefel in Rechnung bringt und 2) auf die Form, in der der Schwefel darin enthalten ist, Rücksicht nimmt. Diese Form ist $S_2 O_2$, aber die Menge ist veränderlich. Hat man nicht die letzte Spur von Eiweiss zersetzt und nicht alles Protein mit $S_2 O_2$ verbunden, so kann der N unmöglich richtig ausfallen, weil S N H_2 bei der Proteïnbildung austreten. Protein aus Eiweiss, das als $S_2 O_2$ 1,4 p. C. S liefert, giebt nicht mehr als 14,4 p. C. N. Der Stickstoff des Proteïns ist daher bei meinen Versuchen, wie bei denen Scherer's, Dumas's und Cahours's, zu hoch ausgefallen.

Eiweissprotein, das auf Silber nicht reagirte, hinterliess eine unwägbare Menge unverbrennlichen Rückstandes und gab bei verschiedenen Versuchen 14,12 und 14,23 p. C. N. Völcker fand 14,0—14,4.

Das Protein des Eiweisses, das keine Reaction auf Silber zeigt und im Maximum $S_2 O_2$ enthält, besteht aus:

C 53,7 H 7,0 N 14,2 O 23,5 S 1,6.

Werden diese Zahlen um $S_2 O_2$ reducirt, d. h. bringen wir den Schwefel als $S_2 O_2$ in Rechnung, ziehen ab und berechnen für 100, so erhalten wir:

			Reducirt um $S_2 O_2$.
C	53,7	53,7	55,0
H	7,0	7,0	7,2
N	14,2	14,2	14,5
O	23,5	22,7	23,3
S	1,6	—	—
	100,0	97,6	100,0.

Diesen Ausdruck halte ich für die wahre Zusammensetzung *eines* völlig schwefelfreien Proteïns; er unterscheidet sich von *dem früheren* dadurch, dass er um 1,5 p. C. N weniger ent-

hält. Dieser Fehler wurde bei meinen früheren Bestimmungen nicht entdeckt, weil ich alle Verbindungen des *Eiweisses* mit Gerbsäure, Schwefelsäure, chloriger Säure für Verbindungen des Proteïns gehalten habe; es sind indess Verbindungen des Eiweisses und deshalb des Proteïns mit S N H_2.

Zusammensetzung des Eiweisses.

Die Zusammensetzung des Eiweisses und von Eiweissprotein mit S_2 O_2 ist:

	Eiweiss.	Protein aus Eiweiss mit S_2 O_2.
C	53,5	53,7
H	7,0	7,0
N	15,5	14,2
O	22,0	23,5
P	0,4	—
S	1,6	1,6.

Bei Vergleichung dieser Zahlen ergiebt sich, dass C und H unverändert blieben, N im Eiweiss höher und O niedriger geworden ist; der Phosphor ist ausgetreten und der Schwefel bei der Umwandlung des Eiweisses in Protein eine andere Verbindung eingegangen. Es scheint, dass S N H_2 und P N H_2 austreten und dass an deren Stelle S_2 O_2 tritt. Wird Eiweiss und beide erst genannte Substanzen reducirt, so erhalten wir dieselbe organische Gruppe, welche zum Vorschein tritt, wenn wir Protein aus Eiweiss mit S_2 O_2 um S_2 O_2 reduciren.

	Hühnereiweiss, reducirt um S N H_2 und P N H_2.			Protein aus Eiweiss, reducirt um S_2 O_2.
C	53,5	53,5	55,6	55,0
H	7,0	6,8	7,1	7,2
N	15,5	13,9	14,4	14,5
O	22,0	22,0	22,9	23,3
P	0,4	—	—	—
S	1,6	—	—	—
	100,0	96,2	100,0	100,0.

Die Analyse des Eiweisses aus Blutserum liefert dasselbe Resultat. Der dadurch vorgestellte Ausdruck ist:

$$C_{36} H_{27} N_4 O_{12} = C_{36} H_{25} N_4 O_{10} + 2 H O.$$

Ein Protein, das 2,4 p. C. S enthält, wird bezeichnet durch $5\ C_{36} H_{27} N_4 O_{12} + S_2 O_2$, während Eiweiss, in welchem nur Schwefel in die Formel aufgenommen ist, durch $5\ C_{36} H_{26} N_4 O_{11} + 2$ S N H_2 ausgedrückt werden kann.

Die Formel dieses Eiweisses würde sein:

$$20\ (C_{36} H_{26} N_4 O_{11}) + 8\ S N H_2 + P N H_2.$$

es besteht in 100 Theilen aus:

Sulfamid	3,2
Phosphamid	0,6
Proteinhydrat	96,2
	100,0.

Beschreibung der Veränderung, die Eiweiss durch Kali und Chlor erleidet.

Es ist bekannt, dass Eiweiss, mit Kalilösung behandelt, bei erhöhter Temperatur Ammoniak entwickelt. Chlor in Eiweiss geleitet, schlägt alles Eiweiss nieder, der Niederschlag enthält die sämmtliche Menge des Schwefels, in einer Form aber, in der er auf Silber nicht reagirt. In der Flüssigkeit findet man Salmiak, das Ammoniak ist daher die einzige Substanz, die sich bildete und aus der Verbindung getreten ist. Die Einwirkung des Kali's und des Chlors ist leicht zu erklären, wenn im Eiweiss Sulfamid vorkommt; durch Chlor wird Ammoniak frei gemacht, der Schwefel bleibt quantitativ unverändert, hat aber den Charakter einer Sauerstoffsäure von $S_2\ O_2$ angenommen; das Chlor macht also das Sulfamid frei und bildet aus $S\ N\ H_2 + 2\ H\ O = 2\ N\ H_3 + S_2\ O_2$. Die Einwirkung von Kali auf Eiweiss ist zweifach, $S\ N\ H_2$ giebt unter Einwirkung von K O und H O, $2\ H_2\ N + S_2\ O_2$, wovon das Ammoniak entweicht und letztere sich zum Theil mit dem Kali, theils mit dem durch Essigsäure erzeugten Niederschlage vereinigt. Die Bildung des K S lässt sich dadurch erklären, dass die Hyposulfite in der Wärme zersetzt werden, K O, $S_2\ O_2$ also K S bildet.

Was die Existenz des Sulfamids im Eiweiss betrifft, so ist es nicht nothwendig, dass das isolirte Bestehen dieser Gruppe bewiesen werde.

Ob ferner der nicht auf Silber reàgirende Schwefel des Proteins in der That als $S_2\ O_2$ und nicht als $S\ O_2$ oder $S\ O_3$ darin enthalten sei, darauf lässt sich erwidern, dass für die Gegenwart von $S\ O_3$ kein einziger Grund spricht; jedenfalls ist es aber eine Oxy-Schwefelverbindung und es deutet Alles darauf hin, nicht $S\ O_2$, sondern $S_2\ O_2$ anzunehmen.

In Betreff des Phosphamids ist zu bemerken, dass der Phosphor des Fibrins und Albumins zweifacher Natur ist, er ist theils als $P\ O_5$, mit Kalk verbunden, darin enthalten und kann *durch Salzsäure* entfernt werden, theils aber noch in anderer

Form, da die Menge der Phosphorsäure, durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten, stets grösser als die durch Salzsäure erhaltene ist. Dass aber dieser Phosphor als Phosphamid vorkommt, findet in der Entwickelung von Phosphorwasserstoff bei der Fällung des Proteïns aus der Kalilösung, mittelst Essigsäure, seine Bestätigung. Da Legumin die grösste Menge Phosphor enthält, so wird bei diesem Körper der Punct ausführlich betrachtet werden.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Eiweiss.

Schweflige Säure bewirkt, eben so wie Kali, atmosphärische Luft und Chlor, dass Eiweiss auf Blei- und Silbersalze nicht mehr reagirt. Hühnereiweiss, in seiner alkalischen Lösung mit schwefliger Säure behandelt, gab einen Niederschlag, der 2,22 p. C. S enthielt, der Niederschlag hatte demnach durch die schweflige Säure 0,6 p. C. Schwefel aufgenommen.

Schnelle Darstellungsart von Proteïn mit S_2 O_2.

Eiweiss wird in Kalilauge von $\frac{1}{200}$ gelöst, 3—4 Stunden im Wasserbade erhalten, bis sie auf Bleisalz stark reagirt, und durch die warme Masse schweflige Säure geleitet, bis etwas Proteïn gefällt wird. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit schlägt Essigsäure Proteïn nieder, das genau 2,4 p. C. S_2 O_2 enthält; dieses Proteïn ist von rein weisser Farbe, besitzt alle Eigenschaften des vor 9 Jahren gefundenen und hat mit Eiweiss die grösste Uebereinstimmung.

In Alkohol lösliche, mit dem Proteïn gefällte Substanz.

Bei der gewöhnlichen Bereitungsweise des Proteïns mit S_2 O_2 aus Eiweiss wird zugleich ein in Alkohol löslicher Stoff mit niedergeschlagen. Bei dem Caseïn ist die Menge desselben am beträchtlichsten. Diese Substanz ist in kochendem Alkohol löslich und scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theile daraus wieder aus. Die siedende, alkalische Lösung dieser aus Eiweissproteïn erhaltenen Substanz hinterlässt beim Abdampfen einen Stoff, der, nachdem er durch Aether vom Fett befreit wurde, alle Eigenschaften des Proteïns zeigt. Dieser Körper wird durch Salpetersäure in Xanthoproteïnsäure verwandelt und giebt mit Chlorwasserstoffsäure die violette Substanz von Bourdois und Caventou.

Die Flüssigkeit, aus der Proteïn niedergeschlagen worden ist, bei Behandlung des Eiweisses mit erwärmter Kalilösung.

Diese Flüssigkeit enthält verschiedene Substanzen, zuerst eine in Wasser lösliche, organische Substanz, welche die allgemeinen Eigenschaften des Proteïns besitzt, aber weniger $S_2 O_2$ als das Proteïn enthält. Wenn man Chlor in die Flüssigkeit leitet, so erhält man genau dieselbe organische Gruppe, die der Niederschlag mit Essigsäure darstellt. Sättigt man die durch Essigsäure saure Flüssigkeit mit Kali und setzt essigsaures Kupferoxyd hinzu, so erhält man einen geringen Niederschlag, die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Kali keinen Niederschlag, sondern bleibt klar und wird violett, als wenn man Traubenzucker mit Kupfersalz und Kali behandelt hätte; der Leimzucker zeigte diese Reaction genau auf dieselbe Weise.

Salze des Proteïns und der Proteïnverbindung.

Die Eigenschaften der Proteïnsalze und der Eiweisssalze sind fast dieselben. Aus einer grossen Anzahl von Versuchen geht hervor, dass Eiweiss die zweifache Rolle einer Basis und einer Säure spielt. Die Menge der Basis ist sehr gering und es ist jetzt, weil diesen Körpern mancherlei verunreinigende Substanzen anhängen, nicht denkbar, reine Albuminate der Metalloxyde darzustellen. Da Proteïn ebenfalls nicht völlig von fixen Körpern befreit werden kann, so habe ich die Salze nicht analysirt, in denen Proteïn die Rolle einer Säure einnimmt; sie lassen sich aber leicht darstellen, da eine alkalische Proteïnlösung mit Metallsalzen reichliche Niederschläge giebt, die aber nur 2—3 p. C. Metalloxyd enthalten. Anders verhält es sich mit den Säuren, die Sättigungscapacität des Eiweissproteïns und des Eiweisses selbst ist beinahe gleich.

Schwefelsaures Proteïn und schwefelsaures Eiweiss. Da man nicht genau die Menge $S_2 O_2$ im Proteïn und $S N H_2$ im Eiweiss kennt, die nach der Einwirkung der Schwefelsäure damit verbunden bleibt, so lässt sich das Atomgewicht des Proteïns aus Eiweiss aus der schwefelsauren Verbindung nur annähernd ableiten. Die schwefelsauren Verbindungen wurden mit Salzsäure zerlegt; schwefelsaures Eiweiss war zusammengesetzt:

C 50,1 H 6,9 N 14,9 O S 19,8 S O_3 8,3;

schwefelsaures Krystallin gab 8,63 p. C. S O_3 und schwefelsaures Caseïn 8,45 p. C. Diese Zusammensetzung würde die Formel geben:

$$C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{10} + (0{,}4\ S\ N\ H_2) + S\ O_3,\ H\ O.$$

Um die Verbindung von Proteïn mit Schwefelsäure darzustellen, wurde Eiweissproteïn, worin 1,6 p. C. S als $S_2\ O_2$ enthalten waren, in reines S O_3, H O gebracht und damit in Berührung gelassen, bis die Substanz völlig zu einer dicken, gelblichen Flüssigkeit aufgelöst war; sie wurde dann in vieles Wasser gegossen, wodurch sie fast weiss niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag stellte ein weisses, in Alkalien auflösliches Pulver dar, das sich dem schwefelsauren Eiweiss ähnlich verhielt; seine Zusammensetzung lässt sich durch die Formel:

$$2\ (C_{36}\ H_{27}\ N_4\ O_{12}) + S\ O_3$$

ausdrücken.

Salzsaures Eiweiss und salzsaures Proteïn. Wenn man zu einer Eiweiss-, Fibrin- oder Caseïnlösung Salzsäure oder Schwefelsäure setzt, so schlägt sich eine Verbindung des organischen Stoffes mit der angewandten Säure nieder. In der salzsauren Verbindung fand ich 3,6—3,8 p. C. Cl H, im Mittel 3,9, ihre Zusammensetzung ist:

5 Aeq. Eiweiss und 2 Aeq. Cl H.

Gerbsaures Eiweiss und gerbsaures Proteïn. Wenn man in eine Verbindung des Proteïns mit $S_2\ O_2$ Gerbsäure tröpfelt, so erhält man gerbsaures Proteïn, in welchem die ganze Menge $S_2\ O_2$ enthalten ist; setzt man aber Gerbsäure zu Eiweiss, so erhält man gerbsaures Eiweiss, das S N H_2 enthält. Proteïn verbindet sich, eben so wie Leim, mit verschiedenen Quantitäten Gerbsäure. Es geht aus allen angestellten Versuchen hervor, dass das Atomgewicht des Eiweisses und des Proteïns durch den Versuch nicht zu unterscheiden ist, sondern nur durch die Reaction erkannt werden kann.

Einwirkung des Chlors auf Eiweiss.

Wenn man durch eine klare wässrige Lösung von Eiweiss in Wasser Chlor leitet, so bildet sich ein flockiger Niederschlag, der, je nach der längere oder kürzere Zeit fortgesetzten Einwirkung des Chlors, zweifacher Natur ist; nach kurzer Einwir-

kung besteht er aus einer Verbindung von Eiweiss mit chloriger Säure, nach längerer Einwirkung aber aus einer Verbindung von Protein mit chloriger Säure und unterschwefliger Säure.

Chlorigsaures Eiweiss. Diese Verbindung hat die Formel: $C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{10} + (0{,}4\ S\ N\ H_2) + Cl\ O_3,\ H\ O.$

Es ist 1 Aeq. Wasser ausgetreten und an dessen Stelle Cl O_3 aufgenommen worden. *Chlorigsaures Protein,* $C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{10} + 0{,}2\ S_2\ O_2 + 2\ Cl\ O_3$; diese Substanz verliert bei 100° die Hälfte Cl O_3. — Die Einwirkung des Chlors auf Proteïnsubstanzen scheint die lehrreichste Quelle der Kenntniss des Proteïns zu sein; die in diesen Körpern enthaltene organische Gruppe liefert stets $C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{10}$, und alles Protein, das in der ursprünglichen Substanz enthalten war, wird in die Chlorverbindung aufgenommen. Das Chlor ist ferner ein sehr gutes Mittel, Sulfamid und Phosphamid zu zersetzen und die Schwefelreaction aus allen Proteïnsubstanzen zu entfernen.

Oxyprotein.

Unter diesem Namen wurde bisher ein Körper verstanden, der als zweiter Niederschlag aus der Kalilösung der Haare erhalten wurde, nachdem zuerst das Protein ausgefällt und abfiltrirt worden war. Ueberschüssig zugesetzte Essigsäure giebt alsdann einen zweiten Niederschlag, der als ein in Wasser unlöslicher Körper mit dem Fibrin viele Eigenschaften gemein hat. Diesem Körper kommt nach den erhaltenen analytischen Resultaten die Formel:

$$C_{36}\ H_{27}\ N_4\ O_{12} + O$$

zu, und er erhält anstatt des bisherigen Namens Bi-oxyprotein die Benennung Prot-oxyprotein.

Vitellin ist eine Sulfamidverbindung dieses Oxyproteïns, es enthält Schwefel in der Form, in welcher es auf Silber reagirt. — Wird das Prot-oxyprotein der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, so verhält es sich vollkommen wie Protein und liefert dieselben chlorigsauren Verbindungen.

Hinsichtlich des *Caseïns* hat es sich gezeigt, dass dasselbe ein Gemenge verschiedener Proteïnverbindungen ist; dasselbe gilt von dem *Krystallin,* das ebenfalls einer genaueren Untersuchung unterworfen werden muss.

Oxyproteïn aus Fibrin.

Behandelt man rein weisses, von der Blutfarbe befreites, ausgewaschenes Fibrin von Ochsenblut mit einer verdünnten Kalilösung und verfährt dann eben so wie bei der Proteïnbereitung, so erhält man eine Substanz, die den Charakter des Fibrins beibehalten hat und mehr Sauerstoff als das Proteïn enthält. Sie ist vollkommen weiss und hat die meisten Eigenschaften des Proteïns; sie reagirte auf Silberblech nicht und war in Alkohol unlöslich, ihre Formel war:

$$C_{36}\ H_{27}\ N_4\ O_{12} + O.$$

Tri-oxyproteïn.

Wenn man chlorigsaures Proteïn mit Ammoniak übergiesst, so löst es sich unter Stickstoffentwickelung; dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ab und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so erhält man Salmiak und einen in Alkohol unauflöslichen Körper, das Tri-oxyproteïn. Reiner kann diese Verbindung erhalten werden, wenn Eiweiss, Fibrin, die Speckhaut des Blutes etc. mit Wasser gekocht werden und man den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand mit Alkohol auszieht. Der Vorgang bei der Darstellung aus dem chlorigsauren Proteïn mittelst Ammoniak ist, dass aus $C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{10}$ sich

$$C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{10} + Cl\ O_3$$

bildet und dieses beim Auflösen in Ammoniak, unter Stickstoffentwickelung, Salmiak und $C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{13}$. Es ist zu bemerken, dass sich während der Bildung dieses Körpers stets ein wenig Benzoylwasserstoff entwickelt; dieser Punct, der zu der Constitution des Proteïns leiten kann, verdient näher untersucht zu werden.

Horngewebe.

Haare, Horn und Fischbein, die schon früher zu den Proteïnsubstanzen gezählt wurden, unterstützen die Ansicht, dass Sulfamid mit Proteïn im Allgemeinen die eiweissartigen Substanzen bilde. Laer, Tilanus und Kerckhoff zeigten, dass sie alle beim Behandeln mit warmer Kalilauge Oxyproteïn, einige aber auch Proteïn liefern. Ich bin jetzt nicht im Stande, genau anzugeben, welche dieser Körper Proteïn und welche Oxyproteïn enthalten. In dem Zelleninhalt dieser Gewebe finden sich

geringe Mengen von Körpern, welche die Zusammensetzung der Zellenwand modificiren und welche die Ursache sind, dass die Resultate der Analyse nicht ganz genau ausfallen. —

In hundert Theilen *Fischbein* kommen 7,2 Theile Sulfamid, in hundert Theilen *Haaren* 10 Theile Sulfamid und in dem *Kuhhorn* 6,8 Theile Sulfamid vor. *Schildkrot* ist ein Gemenge und gehört nicht zu den einfachen Proteïnkörpern. Die *Oberhaut* nähert sich dem Horn; es stand mir gegenwärtig keine Masse derselben zu Gebote, um die Schwefelbestimmung zu wiederholen, ohne Zweifel ist dieselbe früher zu gering angegeben worden.

Schlüsse.

Aus der vorstehenden Abhandlung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die eiweissartigen Substanzen, die bis jetzt untersucht worden sind, können als Verbindungen von $C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{10}$ mit Sulfamid und Phosphamid in verschiedenen Verhältnissen betrachtet werden.

2) Andere, welche sich an die eben angeführten Substanzen anreihen, sind:

$$C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{11} \text{ und } C_{36}\ H_{25}\ N_4\ O_{13}$$

und können mit dem Namen Oxyproteïn bezeichnet werden.

3) Schwefel ist kein wesentlicher Bestandtheil des Niederschlags, welchen Essigsäure in einer warm bereiteten Kalilösung eiweisshaltiger Substanzen hervorbringt; die Menge desselben ist verschieden und die Form der Schwefelverbindung $S_2\ O_2$.

LVI.

Ueber die Proteïnverbindungen des Pflanzenreiches.

Von

G. J. Mulder.

(Scheikund. Onderzoek. Deel IV, S. 404.)

Die hier abgehandelten Verbindungen sind: *Pflanzenleim, lösliches Pflanzenalbumin, unlösliches Pflanzenalbumin* und *Legumin.* Nachdem der Pflanzenleim schon früher untersucht worden war, blieb nur noch übrig, eine neue Schwefelbestimmung desselben vorzunehmen; aus den Resultaten derselben geht folgende Formel hervor:

	I.	II.	Berechnet.	Um	S N H_2	reducirt.
C	54,0	53,8	53,9	C	53,9	53,0
H	7,1	7,0	7,0	H	6,9	7,0
N	15,5	15,5	15,5	N	14,6	14,9
O	22,5	22,7	22,6	O	22,6	23,1
S	0,9	1,0	1,0		98,0	100,0.

Pflanzenleim verhält sich, was die Schwefelreaction betrifft, wie thierisches Eiweiss; auf Silberblech mit Kali erhitzt, giebt er Schwefelsilber. In Kalilauge mit Beobachtung der Vorsichtsmaassregeln gelöst und aus der Lösung durch Essigsäure gefällt, erhält man einen flockigen Niederschlag, der sich als Proteïn verhält. — Die Eigenschaft, durch welche sich Pflanzenleim von anderen Proteïnsulfamiden unterscheidet, ist seine Löslichkeit in Alkohol; es giebt indessen noch eine Substanz, die diese Eigenschaft mit dem Pflanzenleim theilt und welche in grosser Menge bei der Darstellung des Caseïns erhalten wird.

Auflösliches Albumin. Eine frühere Untersuchung des löslichen Albumins der Erbsen fand darin 0,8 p. C. S; ich untersuchte ferner Albumin aus Roggen und aus Weizen, das ich durch Kneten des Mehles mit Wasser, Beseitigung des Stärkemehls, Erwärmen des Niederschlags mit Wasser und Ausziehen mit Alkohol und Aether dargestellt hatte. Albumin aus Weizen gab 1,04 p. C. und Albumin aus Roggen 0,77 p. C. Schwefel. Pflanzenalbumin unterscheidet sich von dem Thieralbumin durch einen verschiedenen Sulfamidgehalt.

Unlösliches Albumin ist diejenige Proteïnsubstanz, die in den Cerealien vorkommt und daraus weder durch Wasser, noch Alkohol gezogen werden kann; die Zusammensetzung desselben ist noch nicht bekannt. Unter dem Namen Pflanzenfibrin versteht man ein Gemenge von Cellulose und auflöslichem Pflanzenalbumin. Der Kleber besteht nach Rüling, so lange derselbe nicht anhaltend mit Alkohol ausgekocht worden ist, aus Cellulose, unlöslichem Pflanzenalbumin und ausserdem noch aus Pflanzenleim. Unlösliches Pflanzenalbumin wurde auf folgende Weise dargestellt: Beccaria's Gluten wurde erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht, der Rückstand darauf bei gewöhnlicher Temperatur mit sehr verdünnter Kalilösung übergossen, einige Tage lang stehen gelassen und dann filtrirt. Die Cellulose ist in Kalilauge unlöslich, während sich das Pflanzenalbumin darin unverändert löst; Essigsäure erzeugt in der Lösung einen Niederschlag, der nach Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether bei 130° getrocknet wurde. Er hatte alle Eigenschaften einer Sulfamid-Proteïnverbindung; durch Verbrennen mit Soda und salpetersaurem Kali gab derselbe 0,66 p. C. Schwefel.

Legumin. Norton stellte dasselbe aus Mandelkleie, aus Erbsenmehl und aus Hafer dar, indem er diese Substanzen, ohne Ammoniakzusatz, mit kaltem Wasser auszog und aus der Lösung durch Essigsäure das Legumin niederschlug. Ein Theil des Niederschlags wurde darauf in sehr verdünntem Ammoniak gelöst, filtrirt und von Neuem durch Essigsäure niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde bei 130° getrocknet.

Legumin aus Mandeln, auf die oben angegebene Weise erhalten, darauf aber mit Alkohol und Aether ausgezogen (I), *Legumin aus grünen Erbsen,* auf dieselbe Weise behandelt (II), und die ursprüngliche Substanz, ohne dieselbe mit Alkohol und Aether auszuziehen (III), gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Legumin aus Hafer.
C	50,42	49,97	50,33	50,7
H	6,55	6,81	6,52	6,6
N	17,30	16,63	15,60	15,8
O	24,19	23,38	23,60	23,7
S	0,32	0,33	0,76	0,8
P	1,05	1,65	2,37	2,4
Asche	0,17	1,23	0,77	—
	100,00	100,00	100,00	100,0.

Der Hauptcharakter des Legumins als Proteïnverbindung ist,

wenn seine Formel um S N H_2 und P N H_2 reducirt wurde, seine Uebereinstimmung mit der organischen Gruppe der der Haare und des Fibrins; es ist diess der hauptsächlichste Grund, warum ich annehme, dass der Phosphor in den eiweisshaltigen Körpern als Phosphamid vorkommt. Ich erkenne aber zu gleicher Zeit auch an, dass der Beweis nicht vollständig ist, da aus dem Legumin kein Oxyproteïn darzustellen ist, während es aus Fibrin und Haaren leicht erhalten werden kann.

LVII.

Ueber das Proteïn des Fleisches.

Von

G. J. Mulder.

(Scheik. Onderzoek. IV, 402.)

Proteïn von Kalbfleisch, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt schon früher angegeben wurde,

C	54,5
H	7,1,

gab in 0,567 Grm. aschenfreier Substanz:

55 Cb. C. vor dem Versuch bei 19,8° und 752,5 Millimeter, 125,3 Cb. C. nach dem Versuch bei 19,0° und 755,8 Millimeter.

Durch Verbrennen mit Soda und salpetersaurem Kali gaben 1,274 Grm. Substanz 0,115 Grm. schwefelsauren Baryt = 1,25 p. C. S = 1,8 p. C. S_2 O_2.

		Reducirt um S_2 O_2.	
C	54,5	54,5	55,5
H	7,1	7,1	7,2
N	14,2	14,2	14,5
O	22,4	22,4	22,8
S_2 O_2	1,8	—	—
	100,0	98,2	100,0.

Obgleich die Kohlenstoffmenge dem Proteïn und nicht dem Oxyproteïn entspricht, so glaube ich doch, dass das letztere vorhanden ist. Die Substanz reagirte nicht auf Silberblech.

LVIII.

Ueber die Zusammensetzung des Muskelgewebes der Fische.

Vom

Prof. Dr. **von Baumhauer.**

(Scheik. Onderzoek. IV, 293.)

(Im Auszuge.)

Die von mir befolgte Methode, um die Muskelfaser von Blut zu reinigen, ist fast die nämliche, die schon zur Reinigung des Ochsen- und Kalbfleisches angewendet worden ist. Die Fische werden zu diesem Zwecke einige Male mit Wasser abgewaschen, mit einem Messer von der Haut befreit, die Muskelmasse vorsichtig von den Gräten getrennt, darauf fein gehackt und mit kaltem destillirtem Wasser so lange geknetet, als dasselbe noch etwas auflöst. Durch diesen Process sind die Muskelfasern in eine gallertartige Masse verwandelt worden, die man zur Reinigung durch ein Sieb drückt und dann mit einer grössern Menge bis auf 80—90° erhitzt, wodurch die vertheilten Fasern sich zu Klumpen ansammeln. Die so behandelte Substanz liefert nach dem Verbrennen noch eine nicht unbedeutende Menge Asche, sie wird von letzterer durch Uebergiessen mit Essigsäure befreit, die mit Essigsäure behandelte Substanz quillt zu dem Hundertfachen ihres früheren Volumens auf, die gallertartige Masse wird auf ein Filter gebracht, mit siedendem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die auf diese Weise gereinigten Muskelfasern werden ferner mit Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° C. getrocknet.

Zu diesen Untersuchungen wendete ich das Fleisch des Thunfisches (*Solia vulgaris N.* und *Pleuronectes solia L.*) und der Scholle (*Rhombus barbatus N., Pleuronectes rhombus L.*) an.

Die Analyse der Muskelfaser des ersteren gab mir folgende Resultate:

Beim Verbrennen hinterliessen verschiedene Proben 1 p. C. Asche.

C	53,14	—	53,66	53,20	53,49
H	6,99	7,20	7,26	7,13	7,16
O	15,49	15,22	—	—	—

Die Resultate der Analyse *der Scholle* waren folgende:
Beim Verbrennen hinterliess eine Probe 0,403 p. C. Asche.

C	53,69	53,38	53,21	—
H	7,11	7,08	—	7,13
O	15,40	15,26	15,38	—

Zur Schwefelbestimmung schmolz ich die Masse mit Aetzkali und salpetersaurem Kali zusammen und bestimmte die Menge des Schwefels aus dem mittelst Chlorbaryum erhaltenen schwefelsauren Baryt. — Da das Material verbraucht war, so stellte ich neues aus *Schellfisch (Merlangus vulgaris, Gadus Merlangus L.)* dar. Die Schwefelbestimmung der mit kaltem und kochendem Wasser, Alkohol und Aether, jedoch nicht mit Essigsäure ausgezogenen Muskelfaser gab mir folgende Resultate:

0,086 Grm. Substanz hinterliessen beim Verbrennen 0,013 Grm. oder 1,47 p. C. Asche.

1,070 Grm. der Substanz gaben 0,0925 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0127 oder 1,210 p. C. Schwefel; ein anderer Versuch gab 1,379 p. C., ein dritter 1,180 und zwei folgende 1,204 und 1,280 p. C. Schwefel; die Menge desselben beträgt demnach im Mittel 1,25 p. C.

Die Muskelfaser des Schellfisches, die mit Essigsäure ausgezogen worden war, gab folgende Resultate:

0,552 Grm. Substanz gaben 0,0032 oder 0,58 p. C. Asche. 1,147 Grm. Substanz gaben 0,0935 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0129 oder 1,131 p. C. Schwefel; fernere Versuche gaben 1,308, 1,194, 1,179 und 1,178 p. C. Schwefel, die Menge des Schwefels beträgt demnach im Durchschnitte 1,198 p. C.

Die Bestimmung des Schwefels aus der gereinigten Muskelfaser des Thunfisches hatte im Mittel 0,84 p. C. Schwefel gegeben.

Die nach der früheren Methode, vermittelst eines gewogenen Eisendrahtes, vorgenommene Bestimmung des Phosphors hatte für die Muskelfaser des Thunfisches 0,83 p. C. und für die Scholle 0,46 p. C. Phosphor gegeben. Da aber der voluminöse, gallertartige Niederschlag hartnäckig Salze zurückhält, so suchte ich den Phosphor zu bestimmen, indem ich die Substanz mit Salpetersäure und dann durch Schmelzen mit Salpeter oxydirte,

die Masse in Wasser löste und mit Salzsäure ansäuerte; zu dieser sauren Lösung wurde ein Gemenge von schwefelsaurer Talkerde, Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak gesetzt. Die erhaltenen Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde wurden auf einem Filter gesammelt. 1,344 Grm. der nicht mit Essigsäure ausgezogenen Muskelfaser gaben 0,0025 Grm. phosphorsaure Talkerde, während 1,218 Grm. der mit Essigsäure behandelten Substanz 0,002 gaben.

Eine in der Wärme bereitete Lösung von Muskelfaser in Essigsäure gab folgende Reactionen:

Mit *Alkohol* keinen Niederschlag; mit starker *Salpetersäure* einen reichlichen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nur sehr wenig löst, beim Erwärmen gelb wird und sich endlich auflöst; durch Zusatz von Ammoniak wird die Flüssigkeit dunkler gefärbt. Mit *verdünnter Salpetersäure* einen weissen Niederschlag, der sich nicht im Ueberschusse, wohl aber durch Kochen löst. Mit *Salzsäure* einen weissen Niederschlag, der sowohl in überschüssiger Säure, als auch beim Kochen ungelöst bleibt. Mit *Phosphorsäure* einen weissen, käsigen Niederschlag. Mit phosphorsauren Alkalien, Borsäure, borsauren Alkalien, Gallussäure, Quecksilberchlorid, schwefelsaurer Thonerde, essigsaurem Kupferoxyd, essigsaurem Bleioxyd und Bleiessig entsteht kein Niederschlag. *Gerbsäure* verursacht eine leichte Trübung; *salpetersaures Eisenoxyd* einen geringen Niederschlag; *Zinnchlorür* einen reichlichen, weissen Niederschlag; *salpetersaures Quecksilberoxydul* eine leichte Trübung; *Ferro-* und *Ferridcyankalium* einen weissen Niederschlag; *essigsaures Bleioxyd* und *Ammoniak* eine geringe Trübung; *Aetzkali* einen Niederschlag, der im Ueberschusse und beim Erwärmen löslich ist; *Ammoniak* einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse nicht löst; *zweifach-chromsaures Kali* eine schwache Trübung; *Platinchlorid* einen Niederschlag. Durch Einleiten von Chlorgas in die Lösung entsteht ein Niederschlag, der durch Ammoniak wieder verschwindet.

Die Substanz, mit der die vorstehenden Analysen angestellt worden sind, wurde in verdünnter Kalilösung gelöst und aus dieser Lösung mit überschüssiger Essigsäure gefällt; der Niederschlag wurde mit siedendem Wasser, siedendem Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Die Analyse dieser Substanz aus Thunfisch gab folgende Resultate:

0,248 Grm. gaben 0,001 Grm. oder 0,403 p. C. Asche.

C	54,67	54,96	54,88
H	6,91	7,04	7,11.

Aus der Scholle:

0,347 Grm. hinterliessen 0,0015 Grm. oder 0,432 p. C. Asche.

C	54,78	54,88	54,67	54,24	54,72	54,55	54,77
H	7,05	7,17	7,16	6,95	7,13	6,98	7,13
N	14,79	14,68	14,65	—	—	—	—

In diesen Stoffen kann weder durch Kochen mit Kali und essigsaurem Bleioxyd, noch durch Silberblech, die Gegenwart des Schwefels nachgewiesen werden; da aber Mulder darthat, dass der Schwefel als $S_2 O_2$, welche Verbindung durch die angegebenen Reagentien nicht angezeigt wird, auftritt, so stellte ich von Neuem diese Substanz aus dem Schellfisch dar; die mit Wasser ausgekochte Muskelfaser wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, bis auf 80° C. erhitzt und vermittelst eines Aspirators 30 Stunden lang ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet; die Substanz wurde aus der Lösung durch überschüssige Essigsäure gefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen.

0,429 Grm. hinterliessen 0,005 oder 0,12 p. C. Asche.

Beim Verbrennen mit Aetzkali und Salpeter erhielt ich 0,998, 1,061 und 1,122 p. C., im Mittel 1,061 p. C. Schwefel. — Durch Behandeln mit Salpetersäure und Salpeter erhielt ich 0,883 p. C. Schwefel. — 0,963 Grm. Substanz gaben 0,001 phosphorsaure Talkerde und 0,973 Grm. Substanz 0,000 phosphorsaures Eisenoxyd.

Folgende Versuche wurden mit einer Flüssigkeit angestellt, aus welcher durch Essigsäure ein Niederschlag entstanden, der durch Filtriren entfernt worden war.

Durch Salpetersäure, Schwefelsäure und salpetersaures Silberoxyd entstand eine geringe Trübung, keine jedoch durch Salzsäure, Phosphorsäure, phosphorsaures Natron, Borsäure, chromsaures Kali, Gallussäure, essigsaures Bleioxyd, Ferro- und Ferridcyankalium. — Gerbsäure, Zinnchlorür, essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak, Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul *gaben starke* Niederschläge.

Der oben erwähnte Niederschlag wurde in Essigsäure gelöst und diese Lösung durch folgende Reagentien geprüft:

Alkohol gab keinen Niederschlag; starke Salpetersäure einen im Ueberschusse wenig löslichen Niederschlag, der sich aber beim Erwärmen löste; verdünnte Salpetersäure einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschusse nicht löste und auch fast nicht beim Erwärmen; mit Salzsäure und Schwefelsäure einen Niederschlag, der sich beim Kochen nur wenig löste; mit Phosphorsäure einen weissen, käsigen Niederschlag, keinen jedoch mit phosphorsauren Alkalien; durch Zinnchlorid, Ferro- und Ferridcyankalium, chlorsaures Kali und Platinchlorid einen Niederschlag; durch schwefelsaure Thonerde und essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak eine Trübung; der durch Kali entstehende Niederschlag löste sich im Ueberschusse des Fällungsmittels beim Erwärmen wieder auf; durch einen Chlorgasstrom entstand ein Niederschlag, der sich in Ammoniak löste; die Flüssigkeit wurde dadurch gelb gefärbt.

Die durch nochmaliges Behandeln mit Essigsäure gereinigte Muskelfaser gab mit Substanz aus dem *Thunfische:*

0,417 Grm. Asche gaben 0,002 Grm. oder 0,479 p. C. Asche.

C	54,87	54,82
H	7,08	6,87
N	15,50	15,50.

Was sich bei dieser Behandlung nicht in Essigsäure gelöst hatte, wurde durch Kochen in starker Essigsäure gelöst und die filtrirte Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen, so dass jedoch die Flüssigkeit noch sauer blieb; der Niederschlag wurde mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Die Substanz aus dem *Thunfische* gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,607 Grm. Substanz gaben 0,003 Grm. oder 0,494 p. C. Asche.

C	54,58	54,45	54,92	—
H	7,15	7,11	7,00	7,14
O	15,80	—	—	—

Die Muskelfasern *der Scholle,* auf gleiche Weise behandelt, gaben bei der Analyse;

0,418 Grm. Substanz gaben 0,002 Grm. oder 0,478 p. C. Asche.

C	54,70	55,00	54,85	54,72
H	7,27	7,34	7,39	7,27
O	15,10	15,25	15,42	—

Die Bestimmung des Schwefels in der Substanz aus dem *Thunfisch* vermittelst Aetzkali und Salpeter gab 0,67 und 0,53 p. C. Schwefel und die Bestimmung des Phosphors mittelst Eisen 0,36 p. C. Phosphor.

Dieselbe Substanz aus dem Schellfisch, die beim Verbrennen 0,27 p. C. Asche hinterliess, gab bei der Bestimmung des Schwefels mit Aetzkali und Salpeter folgende Resultate: 1,580, 1,345, 1,479 p. C. Schwefel, im Mittel 1,468 p. C. Schwefel.

Die essigsaure Lösung, aus der durch Ammoniak die Substanz niedergeschlagen worden war, gab nach dem Filtriren folgende Reactionen: mit Gerbsäure, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul einen starken Niederschlag, mit Zinnchlorür, essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak eine leichte Trübung, keine aber mit Salpeter-, Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Bor- und Gallussäure, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Eisenoxyd, schwefelsaurer Thonerde, essigsaurem Kupferoxyd, Ferro- und Ferridcyankalium, essigsaurem Bleioxyd, Aetzkali, Ammoniak, chromsaurem Kali, Platinchlorid und Chlorgas.

Der Niederschlag, dessen Analyse oben angeführt wurde, wurde in Essigsäure gelöst; die Lösung gab folgende Reactionen: Alkohol erzeugte nach längerer Zeit eine Trübung; concentrirte Salpetersäure einen weissen Niederschlag, der sich nur wenig im Ueberschusse löste, beim Kochen aber mit gelber Farbe aufgelöst wurde; verdünnte Salpetersäure einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschusse und beim Kochen nicht löste; Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit rothbrauner Farbe auflöste; Salzsäure, Phosphorsäure und phosphorsaure Alkalien, Zinnchlorür, Platinchlorid und chromsaures Kali einen weissen Niederschlag; essigsaures Bleioxyd und Ammoniak einen geringen Niederschlag, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul eine schwache Trübung; Ammoniak einen im Ueberschusse löslichen Niederschlag; Chlorgas einen Niederschlag, der sich in zugesetztem Ammoniak mit gelber Farbe löste,

Literatur.

J. Dumas's Handbuch der angewandten Chemie etc., von Dr. L. A. Buchner jun. 39. Lieferung. Nürnberg, bei J. L. Schrag. 1848.

Jahres-Bericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie, von Jacob Berzelius. Sieben und zwanzigster Jahrgang. Drittes Heft: Thierchemie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1848.

Encyclopédie Roret. — Falsifications des Drogues simples et composées, par Pedroni. in-18.

Etudes de Physiologie végétale faites au moyen de l'acide arsénieux, par Chatin. Par. 1848.

Essay sur la fabrication du salpêtre en France, p. Mayer. in-8. Mézières 1848.

Meynier, Mémoire descript. des divers opérations dont l'ensemble constitue la fabrication du pyroxile. Par.

E. Millon, Elements de Chimie organique. T. II. Par.

Murphy, on Chloroform in the practice of Midwifery. Lond.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.